This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

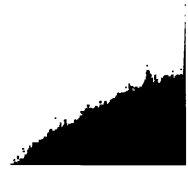
+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06274147 9



PA
Anna

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TOME LX.

IMPRIMERIE DE E. J. BAILLY ET Cie,
PLACE SORBONNE, N° 2.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM. GAY-LUSSAC ET ARAGO.

TOME SOIXANTIÈME.

PARIS,

CHEZ CROCHARD, LIBRAIRE,

RUE ET PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, N° 13.

1835.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

Réflexions sur les Eaux thermales de Néris ;

PAR ROBIQUET.

Je ne me suis point occupé spécialement de l'étude de ces eaux ; mais obligé d'en faire usage et de séjourner dans leur voisinage, à deux reprises différentes, j'ai fait quelques remarques qui, sans être d'une grande importance, fixeront peut-être l'attention, ne serait-ce que parce que les idées qu'elles m'ont fait admettre ne s'accordent point avec celles qui sont les plus accréditées. On en jugera d'ailleurs par ce que je vais avoir l'honneur de rapporter ; mais je demanderai, avant d'entrer en matière, d'indiquer l'immense service qu'elles m'ont rendu ; et d'y ajouter quelques réflexions générales.

Il en est des eaux minérales comme de la plupart des médicamens, qui sont ou trop préconisés, ou trop discrédités. Ne voulant être ni prôneur, ni détracteur, je me bornerai à citer ce que j'ai vu et ce que j'ai éprouvé.

Tourmenté successivement par diverses affections nerveuses, par une gastrite chronique, et en dernier lieu par une colite des plus opiniâtres, je me trouvais à la fin de 1832, après cinq à six ans de souffrances continuelles, dans un tel état de dépérissement et de prostration, que je regardais comme tout-à-fait inutile de tenter aucun nouveau moyen de guérison. Cependant le médecin, ou plutôt l'ami qui me soignait, le docteur Aussandon, me pressait vivement d'aller aux eaux. Je m'y refusai d'abord, non seulement parce que je n'en espérais rien, mais parce que je ne concevais pas la possibilité, dans la position où je me trouvais, d'entreprendre un pareil voyage. Sur ces entrefaites, je rencontrai un de mes collègues qui me raconta merveille des eaux de Néris, et qui sans doute pour m'encourager, m'affirma qu'on y brûlait chaque année des monceaux de béquilles; et sa conviction me parut telle, que je conçus quelque espoir. Néanmoins toujours incrédule, et ne voulant rien entreprendre qu'à bon escient, j'en référai à l'avis du docteur Double qui me conseilla également d'en essayer. J'en ai vu souvent, me dit-il, de bons effets, et vous êtes du nombre de ceux auxquels elles doivent réussir. Je partis donc en prenant toutes les précautions que nécessitait ma fâcheuse position, et cependant arrivé près du terme, je faillis succomber, et fus obligé de séjourner dans une chétive auberge de village. Toutefois j'arrivai, mais accablé de fatigue, et je reçus immédiatement la visite du docteur Monluc, homme bon par excellence, et qui me prodigua tous ses soins. Je le priai de m'accorder quelques jours de repos, il ne le jugea pas nécessaire, et me fit commencer immédiatement le traitement. Dès le

lendemain je pris un bain, et je continuai pendant vingt jours sans interruption ; je me reposai trois jours, et recommençai une saison de vingt autres bains. Ils étaient de deux heures chaque, comme les précédens. Je ne bus point de l'eau de la source. De temps à autre j'éprouvais quelque réminiscence de la colite dont j'avais été affecté en dernier lieu, et je demandai à interrompre le traitement ; mais le docteur demeurait inexorable, et force était de continuer. Je ne m'aperçus d'abord d'aucun changement bien sensible ; mais on m'affirma que je n'éprouverais les bons effets des eaux que plus tard. Fort de cette flatteuse prophétie, je partis après deux mois de séjour et de traitement. A mon retour, on me trouva le teint meilleur, l'œil plus vif, et un air de vitalité que j'étais loin d'avoir avant mon départ. Pour la première fois, depuis six ans, je passai un bon hiver. Heureux de cette amélioration, je retournai aux eaux, l'année suivante, pour y puiser de nouvelles forces, et je n'ai eu qu'à me féliciter de cette récidive. Je laisse maintenant aux médecins à expliquer comme ils l'entendront, et chacun d'après leur opinion personnelle, quelles ont été les véritables causes de mon rétablissement ; mais quant à moi, je ne puis m'empêcher de l'attribuer aux eaux elles-mêmes. Je connais tous les grands avantages qu'on peut retirer pour certaines affections, de la promenade, de la distraction et des charmes de la vie sociale ; mais qu'on le remarque, je n'étais point en position de profiter de ces précieuses ressources ; je dois dire cependant que, dans les premiers jours de mon arrivée, j'éprouvai un grand bonheur de jouir d'une entière liberté, et surtout d'un repos absolu de corps et d'esprit ; mais j'ajou-

terai que la monotonie de cette existence ne tarda point à m'être à charge, et que bientôt je regrettai mes occupations et jusqu'à mes tracas eux-mêmes. Le pays n'offre que des promenades escarpées et beaucoup trop pénibles pour un malade déjà très affaibli, qui prenait des bains de deux heures, et qui n'avait qu'une jambe valide à son service. Ce n'était pas non plus à la bonne chère qu'il eût été possible d'attribuer mon rétablissement; car j'étais là beaucoup plus mal nourri que chez moi; je ne prenais qu'une tasse de lait le matin, et un peu de volaille à mon dîner; et Dieu sait quelle volaille on a à Néris à l'époque où je m'y trouvais. Enfin je n'avais pour toute distraction que de m'entretenir avec quelqu'autre invalide comme moi de nos misères communes, et nous vivions d'espérance; c'était là tout notre bien être. Ainsi il faut bien le reconnaître, du moins c'est là ma conviction tout entière, les eaux m'ont été d'un grand secours, et je voudrais par une sorte de reconnaissance leur être utile à mon tour, en les faisant apprécier ce qu'elles valent.

Si l'analyse chimique nous a fait connaître la plupart des corps qui entrent dans la composition des eaux minérales, et si cette étude nous a conduit à nous rendre un compte plus exact de leurs propriétés, et à en mieux diriger l'emploi, il faut convenir cependant que, malgré la précision de nos instrumens et de nos méthodes, ce genre d'étude laisse encore beaucoup à désirer. En effet, de deux choses l'une : ou les propriétés presque miraculeuses qu'on attribue à certaines eaux ne sont que fabuleuses, ou bien elles dépendent de quelques corps fugaces que nous ne parvenons pas à saisir, ou dont nous ap-

précions mal les vrais caractères ; car, à moins d'homœopatisme, on ne saurait déduire leur efficacité de quelques atomes de substances salines plus ou moins inertes, que l'analyse nous y démontre. Un pareil résultat doit nécessairement nous conduire, soit à révoquer en doute la vertu médicale des eaux minéralisées, soit à regarder nos analyses comme insuffisantes; et j'avoue que je serais assez disposé à adopter cette dernière opinion, qui était celle d'un juge bien compétent en pareille matière. « Il « faut bien convenir, disait Vauquelin, que les effets « très remarquables sur l'économie animale de certaines « eaux minérales, dans lesquelles l'analyse ne trouve « presque rien, prouvent qu'il y a encore beaucoup de « corps qui se soustraient à nos moyens. » Mais il se hâte d'ajouter : « Ces difficultés ne doivent pas cependant nous « décourager; elles doivent au contraire exciter notre « zèle et engager le gouvernement à porter son attention « sur une partie aussi intéressante pour l'humanité et « même pour la géologie ; car ces eaux, dit ce grand chi- « miste, *sont des espèces de sondes qui nous rapportent de la terre des échantillons des matières qui la com- « posent* ; » et c'est là, on doit le reconnaître, une pensée aussi vraie qu'ingénieuse. Il me suffira sans doute, pour justifier cette opinion, de citer cette espèce de matière glaireuse qui a été découverte, vers ces derniers temps, dans certaines eaux minérales, et qu'on a prétendu remplacer par la gélatine animale, substitution si bizarre, qu'elle a fait dire à notre célèbre Vauquelin, « qu'on « doit convenir sans peine que des eaux minérales, qui « contiennent de pareilles substances, ne sont pas faciles « à imiter, et que lorsqu'on entend dire qu'en ce genre

« l'art est l'émule de la nature, on est tenté de sourire « de pitié. » Il est cependant vrai de dire que, pour certaines eaux, l'imitation ne laisse rien à désirer ; on peut même ajouter qu'elle a dépassé les limites que la nature s'était imposées, et que le médecin peut maintenant augmenter selon le besoin, l'efficacité de ces eaux, et en doser, à son gré, les principes actifs. Telles sont celles dont les propriétés dépendent bien évidemment de la présence de certains gaz ; telles sont encore celles dont la vraie composition n'a été bien appréciée que depuis la découverte de l'iode, découverte qui est venue justifier l'antique réputation dont elles jouissaient, et qu'on était disposé à considérer comme usurpée. De pareils résultats en font présager de nouveaux, et donnent la mesure de tout ce qu'on peut espérer de l'étude plus approfondie de quelques eaux minérales qui ne sont point encore assez connues. Il faut donc encore provoquer d'autres recherches, ou attendre que de meilleures méthodes ou des instrumens plus précis nous permettent de découvrir quelques nouveaux résultats. Je ne suis point, je l'ai dit, en mesure de coopérer à un progrès si désirable ; mais je puis citer quelques observations qui m'ont paru susceptibles de conduire à des interprétations différentes de celles admises par d'autres chimistes ; et du sein de cette controverse surgiront peut-être quelques points mieux éclaircis.

Il devient, je pense, inutile de reproduire ici la composition des eaux de Néris ; je rappellerai simplement qu'elles ont été d'abord analysées par Vauquelin, puis par M. Berthier ; et plus récemment encore par M. Longchamp ; mais je crois que ce dernier n'a point encore

publié ses résultats. J'ajouterai seulement, parce que j'aurai besoin de ces caractères, que l'acétate de plomb y produit un précipité assez abondant, mais parfaitement blanc; et que le tannin pur n'y détermine aucun changement, soit qu'on prenne l'eau naturelle, soit qu'on se serve de celle qui a été soumise à l'ébullition.

Le gaz qui se dégage spontanément des sources de Néris, a déjà été examiné par M. Longchamp, et il a reconnu que c'était de l'azote presque pur; celui que j'ai recueilli a diminué de deux ou trois centièmes, en instillant une solution de potasse caustique dans le tube gradué. Ainsi, il contient une quantité minime d'acide carbonique; je n'ai pas remarqué que le phosphore y produisît aucun changement sensible de volume. Si donc ce gaz renferme de l'oxigène, ce ne peut être qu'en bien faible proportion.

J'ai entièrement rempli, avec de l'eau de la source, un petit matras, contenant 80 centilitres, et j'ai recueilli, par une ébullition bien soutenue pendant une demi-heure, quatre centilitres de gaz. La potasse n'en absorbait aucune portion; mais le phosphore y occasionait une diminution de 38 pour o/o. On voit donc que l'air contenu dans cette eau est non seulement beaucoup plus riche en oxigène que l'air ordinaire, mais même plus riche que celui renfermé habituellement dans les eaux pluviales, où il excède rarement 32 pour o/o.

La saveur des eaux de Néris n'est qu'un peu fade; elle ramène faiblement au bleu la couleur du tournesol rougi: renfermée dans des vases bien bouchés, elle n'y forme aucun dépôt; elle y conserve long-temps sa limpidité; elle ne laisse par son évaporation spontanée qu'un enduit

salin, sans aucune apparence d'aucune matière gélatineuse; mais ce résidu noircit un peu en le calcinant en vaisseaux clos.

Lorsque cette eau est exposée au contact simultané de l'air et de la lumière, on voit alors se produire cette singulière substance qui paraît commune à toutes les eaux thermales, et à laquelle M. Longchamp, qui en a fait une étude particulière, a donné le nom de *barégine*.

J'ajouterai quelques réflexions à ce qu'en a dit cet habile chimiste; mais de même que M. Longchamp nous a averti qu'il n'avait étudié que la barégine des eaux thermales sulfureuses, de même je dois rappeler que, n'ayant eu occasion de visiter que l'établissement des eaux de Néris, on ne doit uniquement rapporter qu'à ces sources tout ce qui va suivre; je répéterai même que, ne m'étant rendu sur les lieux que pour donner des soins à ma santé, je n'avais nulle intention de me livrer à des recherches, et qu'on ne doit pas s'étonner si je n'ai pas donné plus de suite à des idées qu'on ne doit considérer, après tout, que comme de simples vues que je soumets à ceux qui en ont fait un objet spécial de leurs études. Cela posé, je commencerai par faire observer que la manière dont se développe la barégine m'a paru assez curieuse pour mériter de fixer l'attention. L'eau, au moment de son émission, est d'une telle limpidité, que par un beau jour on distingue très nettement les objets qui sont au fond d'un puits qui a 12 à 15 pieds de profondeur. On aperçoit seulement çà et là des chapelets de bulles de gaz, de grosseur très variée, qui partent de différens points du fond, et viennent crever à la surface; une ouverture latérale permet à l'eau de ce puits de venir

se déverser dans un assez vaste bassin, d'où elle s'écoule successivement dans d'autres réservoirs. Lorsque ce bassin vient d'être nettoyé, ou mieux encore quand on le reconstruit à neuf, on est assez long-temps sans remarquer de changement; puis on voit apparaître quelques taches verdâtres sur plusieurs points du fond. Peu à peu ces taches s'agrandissent, et bientôt tout le sol se trouve enduit de cette espèce de mousse qui forme une sorte de tapis au fond du bassin. Quelques phénomènes assez curieux succèdent à ce premier développement, si rien n'en vient troubler la marche. Ainsi on remarque que cet enduit prend de plus en plus de consistance, et qu'il se forme çà et là quelques boursouflemens, d'abord peu apparens et qui finissent par devenir très saillans. Ce qu'il y a de plus singulier dans ce soulèvement occasioné par l'émission d'un gaz qui se trouve comme emprisonné entre le sol et cette espèce de membrane, c'est que celle-ci étant d'une inégale épaisseur, et n'opposant pas partout la même résistance, les parties les plus minces se distendent sous la pression ascensionnelle du gaz, et finissent par donner naissance à des tuyaux plus ou moins alongés, qui tous se terminent par un petit sphéroïde dans lequel se trouve enveloppée une bulle de gaz. On conçoit que cet ensemble de tuyaux, d'inégales hauteurs, doit assez bien simuler une sorte de végétation, et on prévoit aussi que ces bulles, qui forment autant d'aérostats, doivent, à force de s'accumuler, soulever de plus en plus ces espèces de mucosités, et finir par les détacher entièrement du sol. C'est en effet ce qui a lieu; on voit de temps en temps des masses plus ou moins considérables de ce *limon* (c'est ainsi qu'on le nomme dans le pays)

quitter le fond de l'eau pour venir en occuper la surface. Il arrive même que ce limon enlève en se détachant ainsi quelques portions du sol auquel il était fixé. De là vient sans doute l'erreur de quelques personnes qui, croyant ces productions d'une origine marine, avaient cru reconnaître des madrépores dans les débris que ce limon arrache aux roches calcaires qui forment le fond de ces bassins.

M. Longchamp s'est long-temps occupé de l'étude de la barégine; il en a décrit avec soin tous les caractères, et il a le premier fait voir que ce n'était ni une matière grasse, comme quelques chimistes l'avaient supposé, ni une substance comparable à de la gélatine animale, comme d'autres l'ont admis. M. Longchamp a cru pouvoir conclure de ses expériences que la fibrine était, de tous les produits connus, celui dont elle se rapprochait le plus. Ainsi, selon cet habile chimiste, les eaux thermales renferment l'élément de la charpente animale, et cet élément existe dans toutes les eaux thermales de quelque nature qu'elles soient. Je n'ai eu occasion, je le répète, d'observer que celles des eaux de Néris, et les caractères que j'y ai reconnus sont bien ceux indiqués par M. Longchamp. Cependant je dois dire que là je n'ai pas vu, comme M. Longchamp l'a vu ailleurs, la barégine à l'état glaireux ou filamenteux et incolore, dans les réservoirs souterrains. Le docteur Monluc, inspecteur de l'établissement des eaux de Néris, a eu la bonté de m'en faire ouvrir plusieurs, et nous n'avons aperçu qu'un simple dépôt comme pulvérulent, noirâtre ou ocreux, qui semblait être plutôt comme une sorte de détritus des dalles, qu'une matière analogue à la barégine.

Lorsqu'une eau thermale s'écoule à l'air, dit M. Long-

champ, « la barégine ne se présente plus en gelée; mais « en longs filamens blancs, qui flottent dans l'eau, et « que les baigneurs prennent souvent pour de la filasse. »

A Néris, je n'ai rien vu de semblable; les bassins, découverts où l'eau thermale est constamment courante, contiennent cette substance à l'état gélatineux; ce sont des masses plus ou moins spongieuses, et dont les cellules sont remplies d'un gaz que j'ai trouvé être composé environ de 40 pour 0/0 d'oxigène et 60 d'azote. Il suffit, pour recueillir ce gaz, de renverser un flacon plein d'eau et muni d'un entonnoir, au dessus d'une de ces masses de limon, encore fixée au sol ou sur les parois du bassin. On agite cette masse, à l'aide d'un bois, et le gaz en jaillit de toutes parts. M. Longchamp, après avoir fait remarquer que la barégine est primitivement incolore, ajoute que, si l'eau thermale vient à se mélanger à un filet d'eau ordinaire, de suite les filamens, qui se forment, sont colorés en vert; d'où il conclut que la barégine verte est un produit altéré, et qu'elle a reçu sa couleur de l'oxigène contenu dans l'eau. J'ignore si la source principale de Néris, qu'on désigne sous le nom de Puits-de-la-Croix, reçoit souterrainement les eaux d'une source ordinaire; mais ce qu'il y a de certain, c'est que le limon qui se dépose sur les parois internes des margelles est d'un vert si foncé, qu'il en est presque noir; tandis que celui des bassins subséquens où il est beaucoup plus exposé au contact de l'air et de la lumière est d'un vert clair, ou gris, ou bleuâtre, et cependant le gaz qui se dégage spontanément des puits est de l'azote presque pur; tandis que celui qui pénètre de toutes parts le limon des bassins contient environ 40 pour 0/0 d'oxi-

gène. Ce gaz ranime un peu la combustion des corps enflammés. A chaque fois que j'ai répété son analyse par le phosphore, celui-ci semblait avoir subi une combustion vive; il s'était fondu et avait coulé en larmes plus ou moins alongées : à la vérité ces expériences ont été faites dans le mois de juin, et par une température de 20 à 22°. Ce gaz du limon, si riche en oxigène, ne semblerait donc pas être ici la cause essentielle du plus ou moins de coloration de la barégine; mais quant au fait de l'altération de cette substance, j'irai plus loin que M. Longchamp, et je dirai que, colorée ou non, elle est à mon avis le résultat d'une altération, et je crois que, du moment où elle devient perceptible à nos sens, elle n'est plus dans son état normal, et que ce n'est point ainsi que l'eau la contient. S'il est vrai, comme je le pense, que ces eaux thermales jouissent de quelque efficacité, je l'attribuerais plus volontiers à cette substance inconnue qu'à aucune de celles qui co-existent. Il est probable qu'elle est azotée, et par cela même plus susceptible de s'assimiler à nos organes. Ce qu'il y a de bien positif, c'est qu'au moment de son émission, l'eau est parfaitement limpide; que renfermée dans un vase, elle n'y dépose rien; qu'elle y conserve toute sa transparence, et qu'il faut nécessairement le concours de l'air et de la lumière pour que cette matière glaireuse puisse se manifester, et que la réaction qui en résulte donne lieu à un dégagement de gaz qui se loge dans les cellules de cette matière. En un mot, il y a ici, selon moi, production organique; et il faut bien que les botanistes en aient jugé ainsi, puisqu'ils en ont donné une description, et qu'ils lui ont assigné une dénomination particulière. M. Richard a bien

voulu, à ma prière, examiner deux échantillons que je lui ai remis; l'un avait été recueilli dans le Puits-de-la-Croix, et l'autre dans les bassins. Selon cet académicien, ces deux échantillons ne renfermaient que la même plante, qui était une modification du *Tremella thermalis* de Thore, *Anabaina thermalis* de Bory de Saint-Vincent, dont ce dernier a fait une espèce distincte, sous le nom d'*Anabaina monticulosa*, décrite à l'article Oscillariées du dictionnaire classique d'histoire naturelle (t. 12, p. 484).

M. Longchamp (1) dit que la Barégine, dans son plus grand état de pureté, ressemble à une gelée de pied de veau; qu'elle est parfaitement inaltérable à l'air, etc., etc. Je puis affirmer que les sources thermales de Néris ne charrient rien de semblable, et que l'organisation de cette tremelle suit les différentes périodes que j'ai indiquées. M. Longchamp pense que la barégine, telle qu'il l'a décrite, est en solution dans l'eau; mais de deux choses l'une, c'est ou ce n'est pas une matière organisée, et on ne conçoit pas qu'une matière organisée puisse se dis-

(1) M. Longchamp m'a reproché, dans sa réclamation à l'Académie, de n'avoir pas consulté son analyse des eaux de Vichy publiée en 1825, où j'aurais trouvé des observations tout à fait conformes aux miennes. J'avoue que je n'ai consulté que son mémoire de 1833, parce que je l'ai considéré comme le résumé de toutes ses recherches sur ce point; et là, M. Longchamp après avoir établi (p. 12) que la barégine est un principe qui existe *dans toutes les eaux thermales de quelque nature qu'elles soient*, dit qu'elle y est *en dissolution* et qu'elle s'en sépare *par l'évaporation*, etc.; j'ai nécessairement dû croire que c'était là l'opinion à laquelle M. Longchamp s'était définitivement fixé.

pu aussi elles se produire que sous ces mêmes influences. Je ne crois pouvoir mieux faire, dans cette incertitude, que d'en référer aux botanistes, et de leur demander s'il y a bien réellement là organisation, ou si cette organisation si simple est nécessairement la conséquence du développement d'un embryon.

Comme M. Longchamp est sans contredit celui de tous les chimistes qui a le mieux étudié cette matière, nous devons enregistrer avec soin toutes les idées qu'il a émises sur ce point, et je pense qu'il verra avec plaisir susciter de nouvelles discussions sur un sujet qu'il a jugé lui-même, et avec raison, d'une si haute importance. Je n'ai nullement la prétention d'avoir mieux apprécié les phénomènes que d'autres ; mais il me suffit d'avoir conçu une opinion différente de celles qu'on a fait connaître, pour me croire obligé dans l'intérêt de la vérité de soumettre aussi la mienne, afin qu'on en puisse juger. Ceci étant bien entendu, je rappellerai un passage du dernier mémoire de M. Longchamp sur les eaux thermales. « Depuis « long-temps, dit ce chimiste, les personnes qui on « observé les eaux thermales ont signalé une matière « organique azotée que présentent un assez grand nombre « de ces eaux. Mais comment expliquer l'existence d'une « matière azotée dans le sein de la terre ? J'avoue que « pendant long-temps ce fait a été pour moi un des plus « remarquables que nous présentât l'étude du globe, et « sans cesse ma pensée y revenait sans que mon étonne« ment diminuât. Aujourd'hui la production de cette « matière ne présente plus rien de surprenant, car j'ai « fait voir que c'était tout simplement le résultat de

« conversion de la matière végétale des eaux pluviales « en matière azotée : l'azote, comme la matière végétale « des eaux pluviales, est contenu dans l'eau; et l'union « de ces deux substances s'opère sous la double influence « d'une forte pression et d'une haute température. »

En supposant qu'une organisation, si organisation il y a, puisse s'opérer sous de telles influences, je ne vois pas trop comment concilier cette opinion avec celle précédemment émise par le même auteur, à la page 8 du même mémoire.

« Il existe, dit M. Longchamp, de l'ammoniaque dans « les eaux sulfureuses des Pyrénées; ce fait est nouveau, « et je suis le premier qui ai trouvé cet alcali dans les « eaux thermales; enfin on y trouve encore une matière « particulière que j'ai appelée *barégine*. Or, il a fallu « de l'hydrogène pour former cette ammoniaque; il en a « fallu pour former la matière animale, *il y a donc eu « décomposition d'eau* (1), *dont l'hydrogène a servi à « la formation de la barégine* et de l'ammoniaque, et « l'oxigène a été absorbé par le silicium. »

M. Longchamp ne dit pas si les eaux thermales, qui ne sont point sulfureuses, contiennent aussi de l'ammoniaque; mais en admettant, pour ne point embarrasser la question, qu'elles en renferment toutes également, on voit que dans un cas M. Longchamp fait résulter la barégine d'une simple addition d'azote, à la matière

(1) J'ai souligné ce passage, parce que M. Longchamp, dans sa réclamation à l'Académie, a prétendu que c'était à tort que je lui avais attribué cette opinion.

organique végétale, contenue dans les eaux de pluie, et que dans l'autre il fait intervenir les élémens de l'eau pour la production de cette même matière. Tant d'incertitudes dans l'esprit de ceux qui se sont le plus occupé de cette singulière substance fait voir combien il est difficile, dans l'état actuel des choses, de se faire une idée nette sur sa préexistence et sur sa nature. La difficulté serait bien plus grande encore, si on n'admettait pas avec M. Longchamp que *toute eau thermale provient de réservoirs intérieurs, qui sont alimentés par les eaux des pluies;* car alors on éprouverait un grand embarras pour se rendre compte de la présence d'une manière organique dans ces eaux, et on ne saurait d'où peut provenir le gaz azote qu'elles dégagent. Tandis que dans la manière de voir de M. Longchamp, qui, selon lui, est toute rationnelle, puisqu'elle se déduit de ses propres observations, tout s'explique parfaitement. Ainsi, après avoir établi par suite de l'examen comparatif des principales sources thermales sulfureuses des Pyrénées, qu'elles ont toutes à très peu près la même composition, qu'elles contiennent toutes du sulfure de sodium, du chlorure de sodium, et de plus du sulfate de soude, de la silice, de la soude et de la potasse à l'état caustique, de la magnésie et de la chaux, tout ceci en quantité minime; et enfin quelques traces de barégine, d'ammoniaque, et quatre centimètres cubes de gaz azote par litre d'eau; M. Longchamp fait remarquer que la présence des deux premiers composés donne une grande probabilité à l'idée émise par Davy, sur la présence d'une certaine masse de radicaux métalliques dans l'intérieur du globe. En se rappelant que ce sont les eaux de pluie, c'est-à-dire des eaux

chargées d'air, qui alimentent ces sources, selon M. Longchamp, on concevra sans peine avec lui que le sulfate de soude puisse provenir de l'oxigénation du sulfure, par suite de la réaction de l'air contenu dans l'eau sur la masse intérieure du globe. La présence des bases libres qui apparaissent dans l'analyse seraient une conséquence de cette même réaction, et de là résulterait aussi la mise en liberté de l'azote contenu dans l'air de l'eau pluviale ; M. Longchamp a pu sur une source assez heureusement disposée pour cela mesurer exactement la quantité d'azote qui s'en dégageait, et il a reconnu que cette quantité ajoutée à celle retenue en dissolution dans l'eau ne représentait pas la moitié du volume de l'azote contenu dans l'eau pluviale ordinaire, et il trouve l'emploi de ce déficit dans la composition de l'ammoniaque et de la barégine ; ainsi tous ces résultats semblent se prêter un mutuel appui, et présenter un ensemble bien concordant. Cependant, malgré tant de probabilités, je ne saurais, je l'avoue, admettre toutes les conséquences que M. Longchamp déduit de ses expériences, et malgré toutes les observations si savamment discutées par M. Arago, dans l'annuaire de 1835, je ne pense pas que l'eau thermale de Néris soit alimentée par les eaux pluviales. Je me fonde sur des faits principaux : 1° sur la constance du jet d'émission ; 2° sur la constance de la température de l'eau. Je n'ai cependant fait, il faut l'avouer, aucune expérience sous ce rapport ; mais il résulte des divers renseignemens que j'ai pu recueillir sur les lieux, qu'on ne s'est jamais aperçu que le niveau des puits ait éprouvé des variations notables, soit que les saisons aient été sèches ou pluvieuses, et certes l'occasion serait belle

pour s'apercevoir de cette influence, car il s'est rarement rencontré une sécheresse plus long-temps continuée que celle que nous éprouvons cette année, et cependant j'ai reçu tout récemment une lettre dans laquelle on m'affirme qu'on ne remarque actuellement aucune diminution sensible, ni de volume, ni de température. M. le docteur Monluc m'a assuré qu'il avait toujours trouvé la température de la source principale entre 44 et 45°. Toutes les fois, comme dit M. Arago, qu'on observe des modifications de températures et de quantités, correspondantes au plus ou moins d'abondance des eaux pluviales, il faut bien reconnaître leur influence, et admettre qu'elles concourent à alimenter ces sources variables; mais il faudra bien aussi admettre qu'elles n'ont aucune communication avec celles qui dans tous les temps de l'année, et indépendamment des saisons, offrent et la même température, et le même niveau. A quelle cause devons-nous donc rapporter cette uniformité de température? Sera-ce comme le pense M. Longchamp (1), à un amas de

(1) M. Longchamp affirme dans ses réclamations à l'Académie, qu'il n'a jamais dit, ni laissé entendre quelque chose qui ressemble à cette hypothèse. Voici le passage du mémoire de M. Longchamp sur lequel je me suis fondé pour lui attribuer cette idée.

(P. 24) « Après avoir découvert les métaux des alcalis et avoir « ainsi rendu probable la nature composée des terres, considérant « d'ailleurs la chaleur qui se dégage dans les phénomènes volcaniques, « Davy a cru voir dans l'intérieur de notre globe, une masse de corps « non oxidés, et il expliquait par l'action de l'eau sur ces corps *le « dégagement de la chaleur nécessaire* pour fondre les laves et la « production des flammes que les volcans lancent dans les airs. C'était « une hypothèse digne du génie de Davy, mais enfin aucun fait ne « prouvait que le noyau de la terre était composé *de corps non oxidés*.

radicaux combustibles, ou bien à la température naturelle du globe. Cette dernière hypothèse me paraît beaucoup plus concordante avec les faits. En effet si, comme je le pense, les eaux pluviales n'ont aucun accès aux sources de ces eaux thermales, il devient entièrement probable que ce réservoir est situé à une grande profondeur, autrement elles y arriveraient nécessairement par quelques fissures. Si de plus leur température est constante, il faut bien qu'à cette uniformité corresponde une source de chaleur toujours identique. Or, je le demande, si cette chaleur était alimentée par un amas de combustibles, n'en devrait-il pas résulter de fréquentes variations, et cette masse quelle qu'elle ait été, et qui dure déjà depuis des siècles, ne devrait-elle pas arriver à son terme. Ne voyons-nous pas des intermittences dans les volcans, et n'en a-t-on pas vu s'éteindre sans retour. Je crois qu'en y bien réfléchissant, on reconnaîtra que la chaleur centrale de la terre peut seule satisfaire à cette uniformité de température, et qu'on pourrait, en s'étayant sur les observations de Fourrier, calculer à quelle profondeur sont situés ces réservoirs.

M. Longchamp attribue la présence du sulfure dans

« C'est encore un des résultats remarquables de mes travaux sur les « eaux minérales d'avoir rendu probable l'hypothèse de Davy, en « faisant connaître par la discussion de l'analyse des eaux thermales « sulfureuses des Pyrénées que les principes salins ne peuvent provenir « *que d'une masse non oxidée.* La discussion que j'ai établie prouve « d'une manière incontestable, que les eaux thermales sulfureuses « qui se produisent dans une chaîne de montagnes de quatre-vingt- « cinq lieues proviennent toutes de *l'action de l'eau sur une masse* « *non oxidée*, » *etc.*

les eaux thermales sulfureuses à des amas souterrains de bases combustibles, dont Davy avait admis l'existence. Mais s'il en était ainsi, pourquoi donc ces eaux entraîneraient-elles de si faibles proportions de combinaisons aussi solubles? Qu'on se représente une masse quelconque de ces agglomérations métalliques ou combustibles, n'est-il pas vrai qu'aussitôt qu'elles recevront le contact de l'humidité, il y aura chaleur produite, dégagement d'hydrogène, et même déflagration, si l'air peut avoir accès; n'est-il pas vrai encore que les oxides très solubles de potassium et sodium seront immédiatement enlevés, et qu'il en sera de même pour les sulfures alcalins, toutes les fois qu'ils auront pu se former? On ne voit réellement aucune raison plausible, pour que ce lessivage soit si lent et si régulier. Comme ces eaux contiennent simultanément des sulfures et des sulfates, M. Longchamp attribue la présence de ces derniers à l'oxigénation des sulfures; mais ne se pourrait-il pas, et c'est ici pure hypothèse, que les sulfures provinssent au contraire de la décomposition des sulfates. Rien ne répugnerait, selon moi, à l'admettre, car il suffirait pour cela de masses contenant quelques portions de sulfate qui se trouveraient en contact à une haute température avec des vapeurs sulfureuses; il n'y a rien là que de très possible, puisque tous ces élémens se rencontrent pour ainsi dire dans chaque point du globe. Si ces masses sont des roches dures, on concevra qu'elles ne pourront se dégrader que couches par couches, et que les eaux thermales qui coulent à leurs pieds en lessiveront successivement et régulièrement les détritus. Mais s'il en était ainsi, on se demanderait sans doute d'où pourrait provenir l'azote qui

se dégage des eaux thermales sulfureuses, et je demanderais à mon tour d'où provient celui qui se manifeste dans les eaux thermales qui ne contiennent pas un atome de sulfure, telles que celles de Néris? Il est clair que là le sulfure ne contribue en rien à l'émission de l'azote, et je ne vois pas pourquoi il en serait autrement dans les autres. Je ne me suis pas trouvé en position de pouvoir mesurer la quantité relative d'azote qui se dégage, et de la comparer à celle fournie par les eaux sulfureuses que M. Longchamp a trouvé être de 4 cc. pour litre; mais je la crois au moins aussi grande; les solutions alcalines y déterminent une absorption à peine sensible, le phosphore n'y a produit aucune diminution de volume; cet azote est donc à très peu près pur, autant du moins qu'il m'a été possible d'en juger par les moyens que j'avais à ma disposition. Néanmoins je crois, comme M. Longchamp, que cet azote a appartenu primitivement à de l'air atmosphérique, et ce qui me porte à l'admettre, c'est que l'eau qu'on recueille, en faisant bouillir cette eau, contient au-delà du double de la quantité d'oxigène que renferme l'air ordinaire; mais la manière dont cet azote est rejeté de la source me porterait volontiers à admettre qu'il n'a pas été préalablement dissous dans l'eau. Ce qui me paraît certain, c'est qu'il ne se dégage pas par suite d'une diminution de pression, car alors il se manifesterait une sorte d'effervescence uniforme; tandis que cette émission n'est que partielle, et pour ainsi dire intermittente. Ainsi quand on examine par un beau temps la source qui est à découvert, on reconnaît que rien ne trouble la masse de l'eau, et on remarque que les bulles de gaz de dimension très variables partent

directement du fond du puits, souvent même on y distingue l'espèce d'ondulation qu'y produit l'impulsion du courant, et on voit que les bulles de gaz sont charriées avec l'eau. Il y en a d'isolées qui sont de la grosseur du poing; d'autres qui se divisent en se heurtant contre quelques corps, et arrivent sous forme de chapelets. Rien n'est plus facile que de les recueillir parce qu'on les voit arriver de fort loin. Une autre raison me paraît encore militer en faveur de la non solution préalable; c'est la pureté de l'azote. Il me semble que s'il provenait d'une portion d'air dissous d'abord, et chassé ensuite par une élévation de température, une partie de l'oxigène l'aurait suivie, comme cela arrive dans nos expériences en petit. Nous avons beau fractionner nos produits, les premiers contiennent toujours une quantité notable d'oxigène. Je supposerais donc que cette élimination est le résultat d'un lavage long-temps continué, qui enlève la totalité du gaz le plus soluble, et une partie seulement de celui qui l'est moins. Cette opinion me paraît plus conforme à ce que nous connaissons. Il résulte en effet de l'observation de M. de Marty, rapportée par M. Biot dans les *Annales de chimie* (t. 61, p. 275), que de l'eau préalablement imprégnée d'azote absorbe exactement les 21 pour 0/0 du volume de l'air atmosphérique, comme le ferait un sulfure. M. de Marty assure que l'eau, ainsi employée, mais en grande quantité pour que l'opération soit moins longue, est un eudiomètre excellent. Voici donc en résumé l'opinion qui me paraît la plus admissible. L'eau chassée des profondeurs du globe, par suite de la pression de sa propre vapeur ou de toute autre cause, rencontre chemin faisant dans les routes sinueuses,

au travers desquelles elle se fraye un passage, des espèces de grottes ou réservoirs d'air, et une partie de cet air est entraînée par le mouvement d'impulsion. Les deux fluides marchent de concert, et indépendans en quelque sorte l'un de l'autre, jusqu'à ce que d'étroits sentiers se présentent et les obligent à se confondre pendant un certain temps. Il résulte de cette espèce de collision, qu'on me pardonne l'expression, que l'oxigène est retenu par l'eau, tandis que la majeure partie de l'azote conserve sa liberté; c'est aussi en passant par cette espèce de filière, et en y subissant une grande compression, que doit se produire la combinaison azotée que nous retrouvons dans ces eaux. Il n'y a rien là, si je ne m'abuse, que puisse repousser une saine raison.

Il me reste, pour terminer cette notice, à dire un mot des gaz qui se dégagent des eaux thermales. M. Longchamp, en résumant ses observations sur ce point, rappelle que M. Anglada et lui ont constaté que c'était de l'azote qui se dégageait des eaux sulfureuses des Hautes-Pyrénées. M. Longchamp a reconnu depuis qu'il en était de même pour les eaux non sulfureuses de Néris et de Bourbonne-les-Bains, et il dit avoir trouvé de 6 à 8 pour cent d'oxigène dans la source de Plombières, dite du *Capucin*; puis il ajoute que Priestley avait antérieurement vu que l'air, qui se dégage de la source de Bath, contient un peu moins d'oxigène que l'air atmosphérique, et enfin que quatre professeurs de l'académie de Genève, qui ont examiné la source de Saint-Gervais, située dans l'ancien département du Leman, avaient constaté que le gaz, qui se dégage au griffon de cette source, était un mélange d'oxigène et d'azote contenant beaucoup plus

d'oxigène que l'air atmosphérique. M. Longchamp croit pouvoir révoquer en doute cette dernière observation, comme étant contraire à toutes celles qui lui sont propres. Je ferai remarquer cependant, d'après le peu que j'ai eu occasion de voir moimême que, quand l'eau thermale de Néris a séjourné dans les bassins, et qu'il s'y est développé du limon, toutes les vésicules de cette espèce de réseau vasculaire sont remplies, comme je l'ai déjà dit, d'un gaz qui contient près de 44 pour 0/0 d'oxigène et le reste d'azote (1). Ce gaz se dégage quelquefois spontanément; mais le plus ordinairement il faut exercer un peu de pression sur ces masses vasculaires. Ainsi on voit que pour les eaux de Néris, le gaz qui se dégage au premier moment de l'émission de la source est de l'azote presque pur; que celui que l'eau retient en dissolution, malgré sa température élevée, est un mélange d'azote et d'oxigène beaucoup plus riche en oxigène que l'air atmosphérique; et enfin que celui renfermé en abondance dans le limon contient également une très forte proportion d'oxigène. On conçoit d'après cela que le rapport de ces deux gaz peut subir beaucoup d'anomalies, puisqu'à part l'azote qui se dégage au moment même de l'émission, tout le reste est la conséquence d'une altération de l'eau elle-même, ou du moins d'une réaction des principes qu'elle renferme. Je suis disposé à croire que cette réaction spontanée et surtout que cette surabondance d'oxigène ne sont point étrangères aux qualités médicales de ces eaux. Si cette conjecture venait à se vérifier, on

(1) Je me suis servi pour cette expérience d'un tube gradué et d'un long cylindre de phosphore soutenu sur une tige métallique.

conçoit combien il deviendrait important de les administrer avant qu'elles aient pu se dépouiller, par leur séjour dans l'air, de la totalité ou d'une partie du gaz qu'elles contiennent à leur arrivée. La présence de cet air très oxigéné permettra peut-être aussi de concevoir le mode d'action de ces eaux sur les malades qui sont soumis à leur influence. Le docteur Edwards nous a démontré (*Annales de chimie et de physique*, t. 10, p. 5) la grande influence que l'air contenu dans l'eau exerçait sur la vie des Batraciens, et il est probable aussi que nos organes doivent en recevoir dans quelques cas une influence plus ou moins marquée.

On trouvera peut-être déplacé que, n'ayant vu, et pour ainsi dire qu'en passant, une seule source thermale, j'ose me mettre en quelque sorte en opposition avec des observateurs bien justement accrédités, et qui ont eu occasion de beaucoup voir et de beaucoup méditer sur un pareil sujet. Je conviens qu'il y a bien quelque témérité à en agir ainsi; mais, comme après tout, je parle de conviction, et que je ne trouve aucune honte à ne pas avoir raison, je soumets mes idées avec confiance, et je me féliciterai si elles ont pu suggérer, même à mes propres dépens, un débat qui puisse tourner au profit de la science et de l'humanité.

Mémoire concernant l'Action de la Diastase sur l'Amidon de pommes de terre;

Par R. T. Guérin-Varry.

Examen du sucre d'amidon préparé avec l'acide sulfurique, et du sirop de dextrine de la fabrique de MM. Fouchard.

C'est à M. Dubrunfaut qu'on doit la découverte de la propriété dont jouit l'empois d'amidon de pommes de terre, de se transformer en sucre et une matière gommeuse sous l'influence de l'eau, de la chaleur et de l'orge germée. Ce chimiste en a fait de belles applications à la préparation de plusieurs produits employés dans les arts, tels que la bière, l'eau-de-vie de pommes de terre et un sirop économique.

Après lui, MM. Payen et Persoz isolèrent le principe actif de l'orge germée, auquel ils donnèrent le nom de *diastase* (1). Ils publièrent sur cette substance et sur ses réactions, deux mémoires dont ils ont déduit de nombreuses conséquences, parmi lesquelles je ne citerai que celles qui se rapportent spécialement aux recherches qui font l'objet de ce travail.

D'après M. Payen,

1° L'amidone est transformée tout entière par la dias-

(1) J'adopterai cette dénomination quoiqu'elle ne soit pas convenable, comme on le verra bientôt.

tase en un sucre incristallisable et en une gomme dont la somme des poids est égale à celui de l'amidone ;

2° Ce sucre et cette gomme, séparés l'un de l'autre, ou dissous dans la même liqueur, n'éprouvent aucune transformation de la part de la diastase. Tous deux sont insolubles dans l'alcool depuis 95 centièmes jusqu'à l'état anhydre.

Telles étaient les principales conclusions auxquelles était arrivé M. Payen, lorsque j'entrepris le travail que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie. Il est divisé en trois parties : dans la première, je m'occupe de l'action de la diastase sur l'amidon à diverses températures; dans la seconde, j'examine le sucre qui est produit par cette action, comparativement à celui qu'on prépare avec l'acide sulfurique. La troisième partie est consacrée à l'étude de la matière gommeuse qui prend naissance dans la réaction de la diastase sur l'empois d'amidon, et à l'examen du sirop de dextrine de la fabrique de Neuilly.

PREMIÈRE PARTIE.

Action de la diastase sur l'amidon à diverses températures.

§ I.

Dans leurs Mémoires, MM. Payen et Persoz ne font pas mention des quantités de sucre et de matière gommeuse qu'on obtient avec des proportions déterminées d'amidon, de diastase et d'eau. M. Payen a vu seulement qu'après la réaction complète de la diastase sur l'amidon,

le résidu de l'évaporation à siccité de la solution, donne un poids égal à la somme des poids de la diastase et de l'amidone ; cependant il en conclut que les élémens de l'amidone sous l'influence nouvelle, se sont arrangés dans un autre ordre, mais sans aucune perte appréciable.

Cette conclusion ne me semble pas rigoureuse, car il faudrait, pour qu'elle le fût, que ce chimiste eût séparé du résidu la quantité de diastase employée, et qu'il eût démontré par l'analyse que sa composition élémentaire est la même qu'avant de l'avoir mise avec l'amidon ; il faudrait en outre qu'il eût trouvé la composition élémentaire de l'amidone équivalente à celle du sucre, plus à celle de la matière gommeuse. Or, comme l'auteur n'a donné aucune analyse, il est impossible d'admettre ses conclusions.

Parmi les nombreux problèmes que présente l'action de la diastase sur l'amidon, le premier qui me parut important de résoudre, fut de déterminer le temps et la quantité de diastase nécessaires pour convertir un poids donné d'amidon en sucre et en matière gommeuse, à une température connue et avec une proportion d'eau également connue.

A cet effet, 100 grammes d'amidon furent réduits à l'état d'empois avec un litre d'eau à 70°, on y ajouta 1^{g} de diastase (1), et au bout de dix minutes d'agitation, la

(1) Cette substance a été préparée et purifiée par le procédé indiqué par MM. Payen et Persoz dans leur premier mémoire. Je ferai remarquer seulement que l'évaporation et la dessiccation ont été effectuées sous le récipient de la machine pneumatique.

matière fut complétement liquéfiée. Après avoir tenu la liqueur pendant une heure entre 70 et 75°, on en filtra une portion : le liquide filtré, transparent et refroidi, ayant développé une couleur bleue avec une solution aqueuse d'iode, on continua de chauffer le tout pendant trois heures. A cette époque, la liqueur filtrée et refroidie se colora en bleu par l'iode, alors on ajouta $0^g,7$ de diastase et on chauffa pendant deux heures, au bout desquelles le liquide filtré, refroidi ainsi que les flocons, ne manifestèrent pas la moindre couleur avec l'iode. Le liquide étendu de son volume d'eau fut mis en fermentation avec 20^g de levure de bière (1); le volume de l'acide carbonique recueilli pesait $7^g,4342304$. Or, connaissant, comme on le verra plus loin, combien 100 parties de sucre cristallisé obtenu à l'aide de la diastase et de l'amidon fournissent d'acide carbonique, il m'a été facile de calculer combien ce poids représentait de sucre; j'ai trouvé qu'il correspondait à $17^g,58$.

Ainsi donc, à une température comprise entre 70 et 75°, 100 parties d'amidon y compris les tégumens, mises avec 1000 parties d'eau et 1,7 partie de diastase ajoutée en deux fois, n'ont donné que 17,58 parties de sucre.

Cette quantité de sucre est loin d'être le *maximum* de ce qu'on peut obtenir en employant le même poids de diastase et beaucoup plus d'eau; car je tiens de M. Dubrunfaut, que plus l'empois est liquide, plus il y a de sucre produit, toutes choses égales d'ailleurs, c'est-à-

(1) Pour éviter des répétitions, je dois prévenir que la levure dont je me suis servi dans toutes mes expériences a été séparée de la fécule qu'elle pouvait contenir.

dire à la même température et avec la même proportion d'orge germée.

Pour déterminer quelle était l'influence de l'eau et de la diastase, j'ai procédé comme il suit :

8ᵍ,16 d'amidon furent délayés avec 50 gr. d'eau froide et versés dans 200 gr. d'eau bouillante, on ajouta 50 gr. d'eau froide pour enlever les globules qui adhéraient au vase : on obtint un empois fluide qu'on porta à 65° et dans lequel on mit 0ᵍ,5 de diastase dissous dans 20 gr. d'eau froide. Après avoir tenu le liquide entre 60 et 65° pendant une heure, il ne manifesta pas la moindre couleur avec l'iode; il en fut de même des tégumens. Ce liquide soumis à la fermentation produisit un volume d'acide carbonique correspondant à 7ᵍ,0925 de sucre.

Il en résulte que 100 parties d'amidon réduites à l'état d'empois avec environ 39 fois leur poids d'eau, puis mêlés avec 6,13 parties de diastase dissoutes dans 40 parties d'eau, fournissent entre 60 et 65° 86,91 parties de sucre.

Cette expérience montre combien les proportions d'eau et de diastase influent sur la quantité de sucre produit. Elle s'accorde avec les résultats auxquels M. Dubrunfaut est arrivé en faisant seulement varier la quantité d'eau. Cet habile chimiste obtint jusqu'à 90 de sucre pour cent d'amidon, en employant 25 parties d'orge germée et environ 45 parties d'eau.

Je ne doute pas qu'en se servant d'une proportion encore plus grande d'eau et d'un peu plus de diastase, ou d'orge convenablement germée, on ne vint à bout de transformer entièrement en sucre l'amidon à l'exception des tégumens.

On exposera plus loin les raisons pour lesquelles cette transformation doit avoir lieu.

Le mode d'agir de la diastase sur l'empois d'amidon étant inconnu, je cherchai si pendant cette réaction, il n'y aurait pas dégagement ou absorption de gaz.

En conséquence, j'ai pris une cornue tubulée bouchée à l'émeri, et dont le col avait été usé sur celui d'un ballon tubulé. La tubulure de celui-ci portait un bouchon de liége dans lequel entrait à frottement un tube recourbé qui s'engageait sous une éprouvette pleine de mercure. Après avoir luté ce bouchon et m'être assuré que l'appareil était hermétiquement fermé, j'introduisis dans la cornue de l'empois composé de 100 gr. d'amidon et d'un litre d'eau que j'avais mélangé avec $1^{g},7$ de diastase. Je notai la température et la pression au commencement de l'expérience : le mélange fut tenu entre 70 et 75° pendant le même temps que dans l'expérience faite au contact de l'air. L'opération étant terminée, je laissai refroidir tout l'appareil distillatoire, et en observant la pression et la température, je trouvai qu'il n'y avait eu ni absorption ni dégagement de gaz. La petite quantité de liquide contenue dans le ballon avait l'odeur de l'empois, elle n'a pas développé la moindre couleur avec l'iode ; du reste, la liqueur de la cornue était très claire, elle renfermait du sucre, une matière gommeuse et des tégumens.

Après avoir démontré qu'il n'y avait ni absorption ni dégagement de gaz pendant la réaction de la diastase sur l'empois d'amidon, il restait à examiner si cette réaction serait la même dans le vide.

J'ai donc mis au fond d'un tube de verre, fermé à l'une

de ses extrémités, $0^{g},17$ de diastase, et par dessus 10 gr. d'amidon que j'ai recouverts d'une couche d'eau haute de 28 centimètres, dont le poids était de 60 gr.; le tube ayant été effilé à la lampe, je le plaçai dans le vide où il est resté jusqu'à ce qu'il ne se dégageât plus de bulles d'air : le tube ayant été rapidement retiré du vide, j'ai porté à l'ébullition l'eau de la partie supérieure, et j'ai fondu la pointe effilée. Après m'être assuré qu'il imitait assez bien le *marteau d'eau*, je l'ai tenu pendant huit heures entre 70 et 75°, en ayant la précaution de l'agiter de temps en temps. Au bout d'un quart d'heure, l'empois fut liquéfié à l'exception d'un petit grumeau qui ne le fut qu'après une heure. Je cassai l'extrémité effilée du tube, et je jetai la matière sur un filtre; le liquide filtré était diaphane, il ne manifesta aucune couleur avec l'iode, il renfermait du sucre et une matière gommeuse. Les flocons bien lavés ont pris une légère teinte rose avec ce réactif, ce qui est dû sans aucun doute à ce que ceux-ci se précipitant au fond du tube, leur contact avec la diastase n'a pas été aussi intime que quand on peut agiter facilement la matière.

En réfléchissant à l'action énergique que la diastase exerce sur l'empois à l'aide de la chaleur et de l'eau, je présumai qu'elle agirait à la température ordinaire; c'est ce que prouve l'expérience suivante :

On fait bouillir 100 gr. d'eau, on les retire de dessus le feu et on y verse 30 gr. d'eau froide tenant en suspension $8^{g},16$ d'amidon, on agite rapidement; il se forme un empois très homogène, qu'on laisse refroidir à la température de l'air ambiant (elle était de 20°); on ajoute 1 gr. de diastase dissous dans 30 gr. d'eau froide;

on remarque que l'empois se liquéfie aux endroits où tombe la dissolution. En remuant, la liquéfaction est complète au bout de dix minutes; on continue d'agiter pendant cinq minutes, après quoi on abandonne la matière à elle-même pendant vingt-quatre heures, en ayant soin de la remuer de temps à autre; on la mélange avec 10 gr. de levure de bière, on étend la liqueur d'un volume d'eau égal au sien, et on l'introduit dans un appareil propre à recueillir les gaz sous le mercure. La fermentation étant achevée, le volume de l'acide carbonique s'éleva, toutes corrections faites, à 1353^{cc},3 ou en poids à 2^{s},679534 qui correspondent à 6^{s},3357 de sucre.

Par suite, 100 parties d'amidon donnent 77,64 parties de sucre. Le résidu de la fermentation fut jeté sur un filtre qu'on lava convenablement; le liquide évaporé à siccité à une douce chaleur fournit une matière qui ne prit aucune couleur avec l'iode; la partie insoluble restée sur le filtre manifesta avec ce réactif des traces d'une couleur bleue-verdâtre, due probablement à une petite quantité d'amidon contenue dans la levure. Il est probable que si j'eusse employé plus d'eau, j'eusse obtenu plus de sucre.

Ainsi donc, à 20° et après vingt-quatre heures, 12,25 parties de diastase produisent avec 100 parties d'amidon, 77,64 parties de sucre.

Ce résultat me semble d'une haute importance, non seulement parce qu'on peut éviter l'emploi d'un combustible pour saccharifier l'amidon, mais encore une grande partie des dépenses que nécessite la distillation des liqueurs alcooliques faibles qu'on obtient par le procédé

ordinaire du distillateur d'eau-de-vie de pommes de terre.

En effet, on sait qu'après avoir saccharifié l'amidon à une température comprise entre 60 et 65°, on est obligé d'ajouter à la liqueur sucrée son volume d'eau froide, afin d'abaisser la température entre 15 et 25°, point où l'on commence la fermentation : on a des liqueurs très peu riches en alcool, qui sont distillées à grands frais, tandis que d'après le procédé que je viens d'indiquer, et dans lequel on remplacera la diastase par l'orge germée, le volume d'eau froide ajouté à la liqueur sucrée dans le procédé ordinaire, serait mélangé de suite avec l'empois fait à 20°, et tournerait au produit de la saccharification.

Frappé par l'expérience précédente de la facile conversion de l'empois en matière sucrée, je soupçonnai que la fluidification et la saccharification devaient se suivre de très près.

En conséquence, 4^{g},08 d'amidon furent réduits à l'état d'empois comme dans l'expérience ci-dessus, et mêlés à froid avec 0^{g},5 de diastase dissous dans 10 gr. d'eau; au bout de quinze minutes d'agitation, la masse fut fluidifiée et précipitée immédiatement par de l'alcool à 95°; le tout fut jeté sur un filtre qu'on lava avec de l'alcool à 88°, et le liquide filtré fut évaporé presque à siccité. Le résidu dissous dans l'eau fut délayé avec 4 gr. de levure, et la température du mélange fut portée à 30°. Après quarante-huit heures la fermentation étant achevée, on recueillit une quantité d'acide carbonique correspondant à 1,454082 gr. de sucre, d'où on déduit que 100 parties d'amidon produisent 35,63 parties de sucre.

Cette expérience est remarquable par la quantité de sucre obtenu, et parce qu'elle montre que la saccharification suit de si près la fluidification qu'on peut dire qu'il y a à peine un intervalle sensible entre ces deux phénomènes. Tout me porte à croire qu'ils sont produits en partie simultanément.

Ce que je viens de rapporter de l'action de la diastase sur l'empois devait me convaincre que cette substance agirait encore à des températures inférieures à 20°, mais supérieures à 0° ; aussi ne fis-je aucune expérience pour m'en assurer. Mais ce qui piqua ma curiosité, ce fut de savoir si elle agirait à la température de la glace fondante.

A cet effet, 0^{gr},816 d'amidon furent transformés en un empois très homogène qu'on laissa refroidir ; on le plaça dans la glace fondante, et on attendit qu'il en eût pris la température : alors on dissolvit 0^{gr},1 de diastase dans trois grammes d'eau à 20°, qu'on porta ensuite à 0°, et on versa cette solution sur l'empois qui fut fluidifié après un quart d'heure d'agitation, mais moins bien qu'à la température ordinaire. La matière ressemblait à une gelée très fluide ; au bout d'une heure elle était liquide et coulait facilement du tube qui servait à l'agiter. Après une heure et demie, les tégumens se précipitèrent, et la liqueur commença à s'éclaircir. La matière ayant été tenue à 0° en somme, pendant deux heures, on la retira de la glace fondante, et on la mêla avec un léger excès d'alcool à 95°. Le liquide décanté fut passé au travers d'un filtre, et le précipité fut lavé convenablement ave de l'alcool à 88°. Le résidu sirupeux, provenant de l'évaporation des liqueurs alcooliques, fut dissous dans l'eau, contenant de la levure. On porta la tempéra-

ture du mélange à 30°; quand la fermentation fut terminée, on recueillit 20cc,611 d'acide carbonique, ou en poids 0gr,040816581 63, qui correspondent à 0gr,09652 de sucre.

Il s'ensuit que 100 parties d'amidon fournissent 11,82 parties de sucre. C'est sans contredit un résultat surprenant que de voir la diastase, qui n'est ni acide, ni alcaline, liquéfier et saccharifier aussi rapidement l'empois à la température de la glace fondante. Je pense que si j'eusse laissé agir cette substance plus long-temps, li se fût formé plus de sucre.

On pourra être étonné que je n'aie pas tenté cette dernière expérience; mais si l'on considère qu'on ne prépare qu'à grands frais de petites quantités de diastase, qu'en outre j'avais beaucoup de recherches à faire, on comprendra pourquoi je ne l'ai pas entreprise.

Ce que je viens de rapporter me fit présumer que la diastase fluidifierait l'empois à une température inférieure à zéro. Je tentai donc l'expérience suivante :

50gr d'une dissolution aqueuse de sel marin, saturée à 10°, fut portée à l'ébullition, et mêlée avec 15gr de cette même dissolution froide, qui tenait en suspension 4gr,08 d'amidon. La température de l'empois consistant, qui résulta de ce mélange, fut abaissée jusqu'à —12°, et alors on ajouta 15gr de solution saline, marquant —12°, dans laquelle on avait dissous 0gr,5 de diastase. L'empois était assez épais pour qu'il ne coulât pas, lorsqu'on en prenait à l'extrémité d'une baguette. Après un quart d'heure d'exposition à cette température, il était aussi épais qu'au commencement de l'expérience; au bout d'une demi-heure, il était un peu moins épais; après une heure il

était moins épais, la température était de —9°. Enfin, après deux heures d'exposition entre —9° et —5°, la fluidification fut bien marquée : la matière ressemblait à une bouillie claire, et coulait à la manière d'un liquide épais. On la mêla à la température de —5° avec de l'alcool à 95°, en léger excès, et on agita. Par ce moyen on précipita la diastase ; le liquide clair fut passé au travers d'un filtre, et le précipité fut lavé avec de l'alcool à 85°. La liqueur alcoolique, distillée presque à siccité, laissa déposer du sel marin qu'on sépara du liquide. Celui-ci étendu d'eau fut porté à 25°, et mis avec de la levure de bière. Au bout de trente-six heures, il ne donna pas d'acide carbonique.

Cette expérience montre que la diastase fluidifie, dans les circonstances ci-dessus mentionnées, l'empois d'amidon entre —12° et —5°, et qu'il ne se produit pas la moindre quantité de sucre.

Voyant que la diastase avait une action si énergique sur l'empois, j'essayai quelle serait son influence sur les globules de l'amidon à la température ordinaire, à l'abri du contact de l'air.

Dans cette intention, j'introduisis sur le mercure, dans un tube gradué, 4^{gr},08 d'amidon avec 1^{gr} de diastase dissous dans 30^{gr} d'eau froide, le 5 juin, à une heure ; le 8 août, je trouvai de l'acide carbonique provenant de la décomposition de la diastase par son contact avec l'eau, et la liqueur était acide. Pendant tout le cours de l'expérience, la température a varié de 20 à 26°. Cette liqueur a donné, avec de l'alcool à 95°, un précipité qui n'était pas aussi abondant qu'il aurait dû être, en raison de la diastase employée. Le liquide alcoolique filtré a été

évaporé à une douce chaleur, jusqu'en consistance d'un sirop fort épais ; il a fourni un très petit résidu qu'on a dissous dans l'eau à 25°, avec de la levure de bière. Après soixante-douze heures, il ne s'était dégagé que quelques bulles d'acide carbonique, dont le volume ne s'élevait pas à un dixième de centimètre cube. Les grains de fécule, vus au microscope, n'offraient pas de différence avec ceux qui n'avaient pas éprouvé l'action de la diastase.

On voit d'après cela qu'un excès de diastase n'exerce aucune action sur les globules de l'amidon, tenus entre 20 et 26° pendant l'espace de soixante-trois jours.

Cette expérience est opposée à l'une de celles que M. Dutrochet a consignées dans un Mémoire, concernant la manière dont agit la diastase sur la fécule, et par suite à la théorie qu'il a donnée de cette réaction.

Pour qu'on puisse mieux apprécier la différence de nos résultats, je rapporterai le passage suivant extrait du travail de l'auteur.

La diastase, dit le savant académicien, *agit sur la substance intérieure de la fécule comme agent d'une modification de composition qui la dispose à la liquéfaction; en vertu de cette modification, cette substance acquiert un grand pouvoir mose. Cette dernière action physique produit l'entrée de l'eau dans la vésicule tégumentaire du grain de fécule, et le rend turgide avec un excès tel qu'elle se crève.*

M. Dutrochet ajoute *que ce dernier effet a lieu dans l'eau froide comme dans l'eau chauffée jusqu'à 75° centigrades, mais seulement avec plus de lenteur.*

Il résulte du passage que je viens de citer que la diastase devrait faire crever les globules de l'amidon *à la*

température ordinaire; ce qui n'a pas eu lieu même après un temps considérable.

Les expériences qui suivent montrent combien on s'est trompé en attribuant à la diastase la propriété de faire crever les globules de la fécule.

§ II.

Action de l'eau à différentes températures sur la fécule de pommes de terre, comparée à celle de la diastase dans les mêmes circonstances.

MM. Payen et Persoz attribuant au principe qu'ils ont isolé dans l'orge germée la propriété de rompre les tégumens de l'amidon et de les séparer de la matière intérieure, lui donnèrent le nom de *diastase*. D'après M. Payen, l'action de la diastase s'exerce au travers des tégumens, elle occasione leur rupture par un effet d'endosmose que détermine la formation de deux substances solubles sous chaque enveloppe (*Annal Petch*, t. LVI, p. 365).

Pour que ces conséquences pussent être admises, il aurait fallu que MM. Payen et Persoz eussent démontré que les globules de l'amidon mis avec l'eau seule n'étaient pas déchirés ou crevés aux températures qu'ils ont employées, c'est-à-dire entre 65 et 75°; il aurait fallu en outre qu'ils eussent constaté qu'en ajoutant de la diastase, la rupture des globules avait lieu entre ces limites de température.

Je suis d'autant plus étonné qu'on n'ait pas fait ces expériences que M. Raspail (*Annal. des Sciences ob-*

serv., t. III, p. 72, année 1830) a trouvé que le tégument externe du globule d'amidon chauffé avec de l'eau au dessus de 60° seulement, se distend ou se déchire. Quoi qu'il en soit, les résultats que je vais présenter à l'Académie me semblent montrer clairement le rôle que joue la diastase.

Il était important, avant de soumettre la fécule à une série d'expériences, de constater à l'aide du microscope ce qu'elle est à l'état normal.

M. Turpin a bien voulu faire avec moi toutes les observations microscopiques, et il a eu la bonté de dessiner sous le microscope les divers changemens éprouvés par la fécule. C'est d'après les dessins de ce savant que M. Jacquemin a exécuté ceux que j'ai l'honneur de mettre sous les yeux de l'Institut.

Amidon à l'état normal.—Première expérience (fig. 1).

Les plus petits grains, comme étant les plus nouvellement nés, sont sphériques. Les plus gros ou les plus âgés sont oblongs ou le plus souvent trigones avec angles arrondis. Au centre des grains sphériques ou à l'une des extrémités des oblongs, ou sur l'un des angles des trigones, on distingue clairement le hile ou point ombilical par lequel ce corps organisé adhérait à la paroi intérieure de la vésicule mère. Autour de ce hile sont des zônes concentriques, inégales en force et en éloignement les unes des autres, et qui indiquent l'accroissement successif de cette globuline vésiculaire que l'on nomme la fécule de la pomme de terre. Ces zônes concentriques d'accroissement et le point hilaire d'où elles

partent, rappellent d'une manière remarquable, soit les extensions circulaires et progressives que présente la coupe transversale du tronc des végétaux dicotylédons, soit celles de certaines coquilles bivalves, soit encore les ondes circulaires produites par le choc d'une pierre à la surface d'une eau tranquille.

La globuline féculente de la pomme de terre est lisse à la surface, transparente, incolore ou très légèrement nacrée. On ne voit aucune granulation intérieure, ce qui prouve l'homogénéité de la matière organisable contenue dans le tégument. Mise dans l'eau froide, elle ne lui cède pas la moindre trace de matière bleuissant par l'iode. Elle est neutre aux réactifs colorés.

En observant de la globuline féculente de pommes de terre sous le microscope, nous avons vu M. Turpin et moi des grains qui, gênés dans leur développement réciproque, faute d'espace convenable dans l'intérieur de la vésicule mère, s'étaient greffés par approche tantôt par deux et tantôt par trois, comme la figure 1 le représente; dans ces deux cas, les hiles regardaient toujours l'extérieur. Ces sortes de greffes entièrement identiques avec toutes celles qui s'opèrent entre les diverses parties tissulaires du règne organique, expliquent parfaitement comment le plus grand nombre des tissus cellulaires végétaux composés d'abord de vésicules sphériques et simplement contiguës, paraissent ensuite comme s'ils étaient formés de cellules hexagonales à parois uniques pour deux cellules.

Les deux cas de soudure que nous faisons connaître aujourd'hui pourraient être bien plus complexes, puisque tous les grains de fécule contenus dans la vésicule

mère pourraient être à la fois entre-greffés les uns aux autres de manière à former une nouvelle masse de tissu cellulaire dans le tissu cellulaire ancien.

M. Biot a communiqué à M. Turpin que dans le cours de ses observations sur la polarisation de la lumière appliquée à la fécule de pommes de terre, le cas des trois grains entre-greffés s'était présenté sous son microscope.

Ces grains vésiculaires de fécule ainsi groupés par l'action de la greffe et en quelque sorte terminés, chacun par leur hile, simulent assez bien des péricarpes didymes, biloculaires, trigones, triloculaires, etc., en prenant la cicatrice hilaire pour les traces de styles.

Après avoir décrit la fécule à l'état normal, je passe aux expériences relatives à l'action de l'eau et de la diastase aidées de la chaleur sur cette substance.

Lorsqu'on tient pendant une heure, à diverses températures, trois parties d'amidon, cinquante parties d'eau avec deux parties de diastase ou sans diastase, on parvient aux résultats suivans, en ayant soin de laver à l'eau froide la fécule chaque fois qu'elle a été soumise à une expérience.

Deuxième expérience. — *Température* 50-53°.

Les grains de fécule ont la même forme que dans la fig. 1, soit qu'on emploie de la diastase, soit qu'on n'en emploie pas.

Sans diastase. Le liquide filtré, diaphane, évaporé presque à siccité, ne développe pas la moindre couleur avec l'iode.

Avec diastase. La liqueur filtrée, transparente, n'a

aucune action sur l'iode. La levure de bière n'y produit pas à 25° la moindre bulle d'acide carbonique.

Troisième expérience. — Température 54-55°.

Sans diastase (fig. 2). Un très petit nombre de grains vésiculaires, environ un sur deux cents, paraissent avoir éclaté en partant du hile. On aperçoit de petites fentes qui rayonnent et dont la longueur varie; elles sont denticulées sur leurs bords à cause des stries circulaires.

La liqueur filtrée, transparente, réunie aux eaux de lavage ayant été rapprochée par la chaleur, a donné une couleur à peine sensible avec l'iode.

Avec diastase (fig. 3). Résultat semblable au précédent de la fig. 2. Quoique les déchirures aient le plus souvent lieu à partir du hile, on trouve quelques grains qui en offrent à la partie opposée.

Le liquide filtré, réuni aux eaux de lavage, a laissé dégager avec la levure quelques bulles qui sont dues probablement à des traces de sucre.

Quatrième expérience. — Température 59-60°.

Sans diastase (fig. 4). On voit beaucoup de grains étoilés ou fendus à partir du hile, quelques uns sont brisés avec éclat. Entre ces grains on distingue un assez grand nombre de granules provenant de la matière soluble échappée du sac tégumentaire; enfin il y a quelques grains entièrement crevés qui offrent l'aspect d'une membrane chiffonnée.

La liqueur filtrée, transparente, a fortement bleui par l iode.

Avec diastase. Même altération que dans la fig. 4. Le liquide filtré clair a fermenté avec la levure.

Cinquième expérience. — Température 60-61°.

Sans diastase (fig. 5). Un très grand nombre de grains sont crevés; les uns sont simplement étoilés en partant du hile, les autres sont plus ou moins déchirés. On en aperçoit qui sont réduits en chiffons.

Le liquide filtré se colore fortement en bleu avec l'iode.

Avec diastase. L'aspect des grains d'amidon est le même que dans la fig. 5.

La liqueur filtrée ne prend aucune couleur avec l'iode et fermente beaucoup plus que celle de l'expérience précédente.

Sixième expérience. — Température 61-62°.

Sans diastase (fig. 6). Presque tous les grains sont crevés et réduits à l'état de chiffons; on aperçoit beaucoup de matière informe, agglutinée, provenant de la substance soluble intérieure.

Le liquide filtré prend une couleur d'un bleu intense avec l'iode.

En observant l'amidon dans le tube où on le chauffe, on le voit gonfler peu à peu et occuper un volume considérable, il forme avec l'eau un empois tellement consistant qu'il reste au fond du tube quoiqu'on renverse ce dernier.

Avec diastase (fig. 7). Les grains sont presque tous éventrés, mais non réduits en chiffons, comme cela arrive par l'action simultanée de la chaleur et de l'eau.

Le liquide filtré n'a développé aucune couleur avec l'iode ; il a subi la fermentation alcoolique.

En portant progressivement l'amidon jusqu'à 62°, loin qu'il gonfle comme ci-dessus, son volume diminue.

Pour se rendre compte de ce résultat qui est opposé au précédent, il faut faire attention que la diastase en s'introduisant dans le tégument déchiré par l'action de la chaleur et de l'eau, liquéfie et saccharifie instantanément la matière intérieure qui alors sort facilement par l'ouverture sans exercer contre les parois intérieures du tégument un effort comparable à celui qui a lieu quand on opère sans diastase. Car, dans ce dernier cas, il se forme de l'empois dans l'intérieur du globule par l'introduction de l'eau, et le volume de la substance interne augmente considérablement. Cet empois ayant beaucoup de consistance ne peut sortir que très difficilement par l'ouverture qui a donné accès à l'eau, il distend le tégument et finit par le faire crever. Voilà pourquoi dans la fig. 6, les globules ont l'aspect de chiffons, tandis que dans la fig. 7, ils ressemblent à des vessies auxquelles on aurait fait des déchirures plus ou moins grandes.

Septième expérience. — *Température* 62-63°.

Sans diastase. Les résultats sont les mêmes que dans la sixième expérience.

Avec diastase. Mêmes résultats que dans l'expérience précédente.

Huitième expérience. — *Température* 63-64°.

Sans diastase (fig. 8). Tous les grains sont réduits

à des membranes tellement minces et chiffonnées qu'on les prendrait pour des fibrilles.

Le liquide filtré se colore fortement en bleu par l'iode.

Avec diastase (fig. 9). Les grains d'amidon sont simplement rompus par l'une de leurs extrémités.

La liqueur filtrée fermente abondamment avec la levure.

Neuvième expérience. — Température 64-65°.

Sans diastase (fig. 10). On ne voit que des membranes transparentes d'une minceur extrême.

Le liquide filtré se colore fortement en bleu par l'iode.

Avec diastase. Les grains d'amidon sont comme dans la fig. 9.

La liqueur filtrée fermente beaucoup avec la levure.

Parmi toutes les conséquences qu'on peut déduire de ces expériences, je ne citerai que les suivantes :

1° L'eau avec le concours de la chaleur occasione la rupture des globules d'amidon à partir de 54° ; la diastase en grand excès loin d'aider à cette rupture, préserve, dans certaines circonstances, ces globules d'un déchirement complet, comme le montre la fig. 7 comparée à la fig. 6 ;

2° La diastase n'exerce aucune action sur *les globules d'amidon non crevés*, elle liquéfie et saccharifie seulement *l'empois d'amidon* ;

3° La diastase n'agit pas au travers des tégumens, elle ne les fait pas rompre par un effet d'endosmose, ainsi que le pensent MM. Dutrochet et Payen ;

4° Dans l'acte de la germination, la diastase n'éli-

mine pas les tégumens de la fécule, et par suite elle ne transforme pas la partie intérieure regardée comme insoluble à froid par M. Payen, en deux nouveaux principes immédiats très solubles qui peuvent facilement être infiltrés dans les conduits séveux, comme quelques savans le croient aujourd'hui.

§ III.

La diastase n'éprouve pas la fermentation alcoolique avec la levure de bière.

Dans une expérience précédente faite à la température de 20° avec 12,25 parties de diastase pour 100 de fécule, et d'après laquelle j'ai obtenu 77,64 parties de sucre, je n'ai pas précipité la liqueur par l'alcool avant de la délayer avec de la levure de bière, en sorte qu'il pouvait rester de la diastase mélangée avec ce ferment, le sucre et la matière gommeuse. Il était donc important d'examiner si ce principe si actif de l'orge germée donnait lieu à un dégagement d'acide carbonique avec la levure, afin de savoir si tout le gaz acide recueilli provenait en totalité du sucre contenu dans la liqueur soumise à la fermentation.

Pour résoudre ce problème, j'introduisis dans un tube gradué sur le mercure un mélange de 10^g d'eau, de 2^g de levure et de $0^g,5$ de diastase. L'expérience ayant été abandonnée à elle-même pendant soixante-douze heures à une température comprise entre 23 et 25°,5, je recueillis $3^{cc},5$ d'acide carbonique saturés d'humidité à 25°,5.

La rapidité avec laquelle une dissolution aqueuse d diastase se décompose à l'air, me conduisit à penser qu les 3^{cc},5 d'acide carbonique étaient dus à l'altération qu cette matière éprouve dans l'eau. En conséquence j disposai simultanément à côté du tube gradué dont j viens de parler, un autre tube aussi gradué contenan 10^{g} d'eau et 0^{g},5 de diastase. Il se dégagea, toutes chos égales d'ailleurs, 3^{cc} d'acide carbonique, et la liqueu rougissait le papier de tournesol.

Dans ces deux expériences, la différence entre l volumes des gaz est si petite qu'on peut conclure qu l'acide carbonique dégagé dans la première, était dû la décomposition de la diastase par son contact av l'eau.

Si l'on se reporte à l'expérience dans laquelle on eu 77,64 parties de sucre, on remarquera qu'on n employé que 1^{g} de diastase. Or, on sait que celle-ci, apr son action prolongée sur l'empois, perd ses vertus flui difiante et saccharifiante, il s'ensuit, en supposant mêm qu'il restât un peu de diastase avec la levure, que l'e reur qui en résulterait par rapport à l'acide carboniqu qu'elle développerait, serait insensible.

DEUXIÈME PARTIE.

§ I

Du sucre préparé avec la diastase et l'amidon.

Dans son dernier mémoire sur la diastase et l'amid (*Annal. de Chimie et de Physique*, t. LVI), M. Paye malgré de nombreuses tentatives, n'ayant pu obte

ce sucre en cristaux, le regarde comme incristallisable ; il ajoute qu'il ne se prend pas en masse comme celui qu'on prépare avec l'amidon et l'acide sulfurique, qu'il est insoluble dans l'alcool depuis 95° jusqu'à l'état anhydre, et qu'il se transforme complétement en acide carbonique et en alcool sous l'influence de la levure, de l'eau et d'une température convenable.

Voilà à quoi se bornait tout ce que l'on savait sur cette espèce de sucre quand j'entrepris de l'examiner. On ne l'avait donc jamais étudié à l'état cristallin : cependant je dois à la vérité de dire que M. Dubrunfaut observa, il y a long-temps, des cristaux dans un sirop préparé avec l'orge germée et l'amidon qu'il avait abandonné à une évaporation spontanée ; mais il ne les isola pas et ne donna pas suite à cette observation.

Propriétés du sucre. — Il est blanc et inodore, il croque sous la dent ; il se casse facilement. Sa saveur est fraîche et peu sucrée comparativement à celle du sucre de canne. Il cristallise en forme de choux-fleurs et en prismes à faces rhomboïdales, il affecte surtout cette dernière forme, lorsque sa dissolution alcoolique est abandonnée à une évaporation spontanée très lente.

Sa densité prise par rapport à l'huile d'olive et rapportée à celle de l'eau, a été trouvée égale à 1,3861, nombre inférieur à 1,6065 qui exprime celle du sucre de canne.

Chauffé à 60° il se ramollit, à 65° il est un peu plus mou et commence à perdre de l'eau, à 70° il devient pâteux, à 90° il est sirupeux et à 100° il ressemble à un sirop peu épais. Tenu pendant une heure à cette dernière température, il perd 9,80 pour cent de son poids

d'eau : si on le chauffe encore pendant un quart d'heure, la perte n'augmente pas, mais au delà de ce temps, il jaunit légèrement en éprouvant un commencement d'altération.

Lorsqu'on dissout dans l'alcool à 95° bouillant du sucre qui a été privé de son eau de cristallisation par la chaleur, et lorsqu'on abandonne la dissolution à elle-même, il se dépose par le refroidissement des cristaux incolores ayant la forme de choux-fleurs.

Du sucre qui avait perdu 9,80 pour cent de son poids d'eau, fut exposé dans de l'air dont la température varia de 19 à 25°, et dans lequel l'hygromètre de Saussure marquait de 71 à 80°, il reprit au bout de quarante-huit heures 7,91 pour cent de son poids d'eau. Exposé de nouveau pendant vingt-quatre heures, il n'absorba pas d'humidité.

Pensant qu'à l'aide du protoxide de plomb et du calorique, je chasserais plus d'eau que par cet agent imponderable seul, je chauffai à 60° une partie de sucre préalablement dissoute dans trois parties d'eau avec cinq parties de cet oxide parfaitement desséchées ; après une heure, je retirai la matière de dessus le feu, la perte fut de 10,40 pour cent, mais le sucre était altéré.

Cette perte diffère peu de celle qu'éprouve le sucre de raisin dans les mêmes circonstances ; car M. Berzélius ayant mêlé ce dernier avec de l'eau et de l'oxide de plomb, porta le mélange à une température qui ne dépassa pas 60° ; il obtint une perte d'eau qui s'éleva à 11,14 pour cent, la matière prit une couleur brune et répandit une odeur de sucre brûlé.

La dessiccation du sucre d'amidon ayant été faite dans

le vide sec sous le récipient de la machine pneumatique, la perte fut de 9,44 pour cent au bout de 72 heures, temps après lequel elle n'augmenta pas.

On voit, d'après ces diverses expériences, que c'est la température de 100° qui est la plus convenable pour enlever à ce sucre son eau de cristallisation sans l'altérer.

Une dissolution aqueuse de sucre d'amidon, tenue en ébullition avec de la litharge réduite en poudre impalpable, n'en dissout qu'une petite quantité. Ce sucre est soluble en toutes proportions dans l'eau bouillante, tandis qu'agité avec 100 parties d'eau à 23°,5, il ne s'en dissout que 63,25 parties. Sa solubilité est donc un peu moindre que celle du sucre de raisin, puisque suivant M. Berzélius, 100 parties d'eau froide en prennent 75 parties.

L'alcool en dissout d'autant plus qu'il est moins concentré; il est peu soluble dans l'alcool absolu, et insoluble à froid dans l'huile d'olive.

L'expérience suivante prouve que ce sucre retient fortement l'alcool.

Du sucre qui avait cristallisé dans de l'alcool à 92°, fut desséché à l'air à la température de 23°, et redissous à froid dans l'eau; la nouvelle dissolution fut évaporée à siccité dans le vide, les cristaux qui se formèrent avaient une odeur très prononcée d'alcool. On les dissolvit de nouveau dans l'eau froide, et on les fit cristalliser; ils manifestèrent encore une légère odeur d'alcool; enfin, après un troisième traitement semblable aux précédens, ils n'avaient ni l'odeur ni la saveur de l'alcool.

M. Berzélius rapporte dans son traité de chimie, qu'ayant fait cristalliser du sucre de raisin dans l'alcool,

les cristaux conservèrent pendant plus de seize ans une saveur alcoolique très prononcée.

Ces résultats nous montrent qu'on doit toujours se défier de la pureté des produits qu'on prépare avec l'alcool.

Une solution aqueuse et concentrée de sucre d'amidon ne précipite pas à froid les chlorures d'or et de platine, le sous-acétate de plomb, le bi-chlorure de mercure, les eaux de chaux et de baryte; caractères qui lui sont communs avec le sucre de canne. Mais cette solution donne une liqueur louche avec le nitrate de protoxide de mercure; avec le nitrate d'argent un précipité blanc floconneux qui passe au rougeâtre, puis au brun, ce que ne produit pas le sucre de canne à la température ordinaire.

Dans l'intention de contrôler l'analyse élémentaire de ce sucre, je déterminai par l'expérience l'acide carbonique et l'alcool qu'on en retire par la fermentation.

25 gr. ayant été mis avec 6 gr. de levure, je trouvai :

	Ire expérience.	IIe expérience.
Acide carbonique...	10,522	10,623
Alcool.....	11,045	11,098

La moyenne de ces résultats est

Acide carbonique....	10,572
Alcool	11,071

Il s'ensuit que 100 parties de sucre cristallisé donnent :

Acide carbonique...	42,288
Alcool.....	44,284
Eau de cristallisation.	9,800
	96,372
L'erreur est.....	3,628

D'après la formule atomique de ce sucre déduite de l'analyse, on a :

Acide carbonique.....	44,37
Alcool.....	46,60
Eau de cristallisation.....	9,03
	100,00

En comparant ces deux derniers tableaux, on voit que l'erreur porte principalement sur l'acide carbonique et l'alcool.

Pour se rendre compte de cette erreur, il faut considérer ce qui se passe dans la fermentation du sucre.

On sait aujourd'hui, qu'outre l'acide carbonique et l'alcool, il se forme des acides acétique, lactique et une huile volatile d'une odeur pénétrante et d'une saveur âcre. Ne peut-il pas y avoir d'autres produits dont la nature nous soit inconnue ? Ce qui est certain, d'après M. Dubrunfaut, c'est que l'acide acétique et l'huile volatile prennent naissance dans toutes les fermentations alcooliques, et que la proportion d'alcool produite par une même quantité de sucre, varie avec le poids de l'eau qui sert à le dissoudre, et selon la lenteur ou la rapidité de la fermentation. Dans le cas où l'eau domine et où la fermentation est rapide, on recueille plus d'alcool que

quand l'eau ne domine pas, et que par une fermentation lente.

Puisque, toutes choses égales d'ailleurs, le temps pendant lequel la fermentation a lieu, et la proportion d'eau influent sur la quantité d'alcool qu'on obtient, il est très important de préciser les circonstances dans lesquelles on a opéré, afin qu'on puisse s'y placer lorsqu'on veut répéter une expérience indiquée par un observateur. C'est pour cette raison que j'entre ici dans quelques détails sur la manière dont j'ai fait fermenter le sucre d'amidon.

J'ai dissous 25 gr. de ce sucre dans 250 gr. d'eau, j'ai délayé dans cette solution 6 gr. de levure; le mélange a été introduit dans un flacon à deux tubulures. L'une d'elles portait un bouchon, et l'autre un tube qui plongeait de quelques millimètres dans l'eau d'un second flacon aussi à deux tubulures : la seconde tubulure de celui-ci était munie d'un tube propre à recueillir les gaz, lequel allait s'engager sous une éprouvette graduée pleine de mercure.

L'eau du second flacon est destinée à dissoudre l'alcool qui serait entraîné par l'acide carbonique. On doit éviter avec soin de faire entrer l'air dans l'appareil pendant le cours de la fermentation, parce qu'il serait possible qu'une petite quantité d'alcool fut convertie en acide acétique au moyen de l'oxigène de l'air. Le flacon contenant le mélange a été entretenu constamment entre 25 et 32°, jusqu'à ce que la fermentation fût entièrement terminée, ce qui eut lieu après cinquante-huit heures.

Pour savoir jusqu'à quel point une fermentation lente

avait de l'influence sur les quantités d'alcool et d'acide carbonique produites, je recommençai l'expérience précédente en abandonnant l'opération à la température ordinaire qui varia de 19 à 25°. Ce ne fut qu'après sept jours que la fermentation fut terminée. On obtint

	Poids.
Acide carbonique.....	10,47
Alcool.....	9,91

En comparant ces résultats à la moyenne de ceux qu'on a trouvés dans les deux expériences où la température a été maintenue constamment entre 25 et 32°, il est visible que le poids de l'acide carbonique est à peu près le même. Quant à celui de l'alcool, il diffère de 1g,161, ce qui donne pour 100 parties de sucre une différence de 4,644 parties d'alcool.

Cette perte d'alcool est due à la formation des divers produits dont nous venons de parler.

Parmi les nombreux essais auxquels j'ai soumis le sucre d'amidon, j'ai trouvé que la température la plus convenable pour que la fermentation alcoolique se terminât promptement, était comprise entre 25 et 32°. En opérant ainsi, j'ai toujours obtenu le *maximum* d'alcool.

Ces limites de température seraient trop élevées si l'on agissait sur une grande quantité de liqueur sucrée; il faudrait dans ce cas commencer la fermentation à environ 15°, comme le prescrit M. Dubrunfaut dans son traité de l'art de la distillation.

2e *expérience.* 1^g,649175 de sucre ont produit 2^g,193 d'acide carbonique, et 1^g,071 d'eau.

D'où on déduit :

	I.	II.	Atomes.	Calculé.
Carbone.....	36,47	36,80	12	36,80
Hydrogène...	7,03	7,20	28	7,01
Oxigène.....	56,50	56,00	14	56,19
	100,00	100,00		100,00

La formule atomique de ce sucre est donc $C^{12} H^{28} O^{14}$, c'est-à-dire précisément la même que celle du sucre de raisin.

Le sucre d'amidon préparé avec la diastase peut donc être représenté par du sucre de canne cristallisé, plus trois atomes d'eau. J'ai fait quelques tentatives dans l'intention d'enlever ces trois atomes, mais comme je n'ai pas obtenu de résultats satisfaisans, je passerai sous silence les expériences que j'ai entreprises.

§ II.

Du sucre préparé avec l'acide sulfurique et l'amidon de pommes de terre.

Quoiqu'on ait souvent l'occasion de préparer ce sucre dans les laboratoires et dans les arts, cependant il a été peu étudié ; M. T. de Saussure est le seul chimiste qui l'ait analysé : son étude m'offrait beaucoup d'intérêt, parce que je désirais savoir s'il était le même que celui dont je viens de parler.

Le sucre d'amidon le plus pur que l'on connaisse au-

jourd'hui, a toujours un léger aspect jaunâtre, et communique à l'eau une couleur semblable. Je suis parvenu à le purifier au point qu'il surpasse en blancheur le plus beau sucre de canne ; mais malheureusement il lui est inférieur sous d'autres rapports.

Propriétés du sucre d'amidon préparé avec l'acide sulfurique.

Il a pour densité 1,391 ; ses formes cristallines sont les mêmes que celles du sucre qu'on obtient à l'aide de la diastase et de l'amidon ; enfin tout ce que j'ai dit de ce dernier peut s'appliquer à celui que j'étudie.

Il contient 9,60 pour cent d'eau de cristallisation.

25 gr. soumis à la fermentation vineuse, en prenant les précautions indiquées précédemment, ont produit :

	I.	II.
Acide carbonique...	10,591	10,678
Alcool.....	10,997	11,135

La moyenne de ces résultats est :

Acide carbonique ...	10,632
Alcool	11,066

D'où cent parties de sucre cristallisé donnent :

Acide carbonique	42,528
Alcool	44,264
Eau de cristallisation...	9,600
	96,392
Différence	3,608

Cette erreur est sensiblement la même que celle que j'ai trouvée en faisant fermenter le sucre préparé avec la diastase.

Composition immédiate du sucre d'amidon

Cendres.....	0,03
Eau de cristallisation...	9,60
Sucre.....	90,37
	100,00

Composition élémentaire.

Première expérience. 1^{g},1976 de sucre ont produit 1^{g},596 d'acide carbonique, et 0,732 d'eau.

2e *expérience.* 0^{g},6984 de sucre ont produit 0,927 d'acide carbonique, et 0,421 d'eau.

D'où on déduit :

	I.	II.	Atomes.	Calculé.
Carbone.....	36,88	36,74	12	36,80
Hydrogène...	6,77	6,68	28	7,01
Oxigène.....	56,35	56,58	14	56,19
	100,00	100,00		100,00

D'après M. T. de Saussure, ce sucre a la composition suivante :

Carbone.....	37,29
Hydrogène.....	6,84
Oxigène.....	55,87
	100,00

Ces analyses, comme on le voit, diffèrent peu les unes des autres. Ainsi donc, le sucre d'amidon préparé,

soit avec l'acide sulfurique, soit avec la diastase, a la même composition élémentaire que le sucre de raisin.

Purification du sucre d'amidon.

Après avoir préparé ce sucre par le procédé ordinaire, on comprime les cristaux encore humides entre des feuilles de papier non collé, jusqu'à ce qu'elles n'enlèvent plus de matière colorante : alors on dissout le produit dans quatre parties d'eau à 65°, on l'agite pendant une demi-heure avec le dixième de son poids de charbon animal purifié, et on jette le tout sur un filtre de papier ; le liquide filtré est évaporé jusqu'à siccité dans le vide ; les cristaux, légèrement colorés en jaune, sont de nouveau dissous dans l'eau et traités par le charbon animal purifié. La dissolution est évaporée dans le vide. Lorsqu'elle a acquis la consistance d'un sirop fort épais, on achève la cristallisation à l'air libre, à la température ordinaire.

La compression a pour but d'enlever aux cristaux humides une substance sirupeuse qui paraît s'opposer à leur décoloration ; car j'ai remarqué que du sucre non comprimé dissous dans l'eau et mêlé avec du charbon, retient toujours un peu de matière colorante jaune.

TROISIÈME PARTIE.

§ I.

De la matière gommeuse produite par l'action de la diastase sur l'empois d'amidon de pommes de terre.

Propriétés. Elle est blanche, insipide, inodore, et jouit d'une grande transparence lorsqu'elle est en plaques minces; desséchée, sa cassure est vitreuse, alors elle devient friable; elle rougit à peine le papier de tournesol faiblement coloré en bleu; ce qui tient probablement à un peu de diastase altérée qu'entraîne cette matière gommeuse en se précipitant dans l'alcool.

La solution aqueuse d'iode ne manifeste pas la moindre couleur avec elle. Exposée pendant une heure à 100°, elle n'a pas éprouvé de ramollissement; tenue pendant le même temps entre 125 et 130°, elle a laissé dégager de l'eau, elle a pris une teinte jaunâtre, et possédait la saveur du pain grillé. Chauffée pendant une demi-heure entre 145 et 150°, elle est devenue plus jaune en continuant de dégager de l'eau : portée entre 195 et 200° pendant une heure, elle passe au rougeâtre sans cesser d'être transparente et sans se fondre, mais la saveur de pain grillé est plus prononcée : à 225° elle éprouve un commencement de fusion; à 235° elle fond, se boursouffle considérablement, tire sur le jaune brun, en donnant de l'acide acétique, de l'acide carbonique, de l'hydrogène carboné, etc.

Elle est inaltérable à l'air sec, et après trois mois d'ex-

position dans ce gaz humide, elle n'a pas éprouvé d'altération sensible.

Elle est insoluble dans l'alcool absolu et dans l'éther sulfurique, tandis qu'elle se dissout en petite proportion dans l'alcool à 88°.

Elle est très soluble dans l'eau, soit à froid, soit à chaud; cette solution n'est pas précipitée par le sous-acétate de plomb, l'eau de chaux, le nitrate de protoxide de mercure et par le chlore. L'alcool à 95° y forme un abondant précipité, qui disparaît dans l'eau. La baryte la précipite en poudre fine qui est du sulfate de baryte dû à des traces de sulfate de chaux que renferme la matière gommeuse.

Elle ne fermente pas lorsqu'on la mêle avec de la levure de bière et de l'eau.

Traitée par l'acide nitrique en proportions diverses, elle ne donne pas d'acide mucique.

L'action de la diastase sur cette matière gommeuse est très remarquable, en ce qu'elle la convertit en sucre.

D'après le beau travail de M. Dubrunfaut sur la saccharification, si l'on ajoute à 100 parties d'amidon plus de 25 parties d'orge germée, on n'obtient pas plus de sucre qu'en employant cette dernière proportion, excepté celui que contient l'orge excédant 25 pour 100. Ce fait a été confirmé par M. Payen, qui annonce dans son dernier Mémoire (*Annal. P. Ch.*, t. 56, p. 360), que la diastase n'agit pas non plus sur la matière gommeuse séparée du sucre; résultat entièrement opposé au suivant.

On a dissous 5 gr. de matière gommeuse avec $o^{t},5$ de

diastase dans 60 gr. d'eau à la température ordinaire; la dissolution a été tenue entre 60 et 65° pendant cinq heures, après quoi elle fut mise avec un 1 gr. de levure; il se dégagea un volume d'acide carbonique correspondant à 3^{gr},079668 de sucre.

Il en résulte que 100 parties de matière gommeuse fournissent 61,459 parties de sucre.

Cette expérience devait me faire penser que si un excès de diastase ou d'orge germée n'agissait pas sur la liqueur contenant le sucre et la matière gommeuse en dissolution, c'était parce que ces deux dernières substances avaient une affinité réciproque qui s'opposait à l'action de la diastase sur la matière gommeuse : pour m'en convaincre, je procédai comme il suit :

Une liqueur contenant de la matière gommeuse et du sucre fut divisée en trois parties égales en poids, *A*, *B*, *C*.

Liqueur A. Soumise à la fermentation, elle a donné 1^{gr},71 de sucre.

Liqueur B. Traitée à 65° par un excès de diastase, puis refroidie, on en retira par la fermentation 1^{gr},73 de sucre.

Liqueur C. On a précipité par l'alcool la matière gommeuse qu'on a privée de sucre par les lavages alcooliques, on l'a dissoute dans l'eau avec un excès de diastase, et chauffée à 65°. Le liquide refroidi ayant été mis en fermentation a fourni 0^{gr},91 de sucre.

Il est bien évident, d'après ces résultats, que le mélange de matière gommeuse et de sucre ne contient pas plus de ce dernier après avoir été traité par la diastase qu'avant ce traitement; il est évident en outre que c'est

l'action réciproque de ces substances qui paralyse celle de la diastase. J'ai dit plus haut que 100 parties de matière gommeuse, 10 parties de diastase et 1200 parties d'eau avaient fourni 61,459 parties de sucre. Il était très important de savoir si en isolant le sucre de la matière gommeuse, on finirait par saccharifier complétement celle-ci. J'ai donc recommencé l'expérience ci-dessus, et j'ai converti la matière gommeuse totalement en sucre, à l'exception d'un centième et demi.

Pour expliquer comment la conversion n'est pas totale, il faut faire attention que la diastase devient acide après son action saccharifiante prolongée, et qu'elle est entraînée en partie avec la matière gommeuse précipitée par l'alcool. Or, M. Dubrunfaut ayant trouvé qu'une petite quantité d'acide ou d'alcali paralysait complétement l'action de la diastase, n'est-il pas permis de penser d'après cela, que c'est l'acidité de la diastase qui s'oppose à la conversion totale de la matière gommeuse en sucre ?

Il est probable que si j'eusse neutralisé l'acide, la saccharification eût été complète.

Préparation de la matière gommeuse.

En suivant le premier procédé que j'ai indiqué pour préparer du sucre à l'aide de la diastase et de l'amidon, on a un résidu composé en grande partie de matière gommeuse et d'un peu de sucre. Ce dernier est enlevé par l'alcool à 95 centièmes à la température de 75°. Arrivé à ce terme, on dissout la matière dans 8 fois son poids d'eau à 75°, et on y ajoute un vingtième de char-

bon animal purifié qu'on agite pendant une demi-heure; après quoi le tout est jeté sur un filtre de papier. Le liquide filtré doit être incolore, et évaporé à siccité dans le vide.

Comme cette substance gommeuse retient fortement l'alcool, il faut en chauffer une portion à 100° dans un petit tube. Dans le cas où l'on sentirait une faible odeur alcoolique, on la redissoudrait dans très peu d'eau à 75°, on la remuerait pendant une demi-heure, et on l'évaporerait dans le vide.

Si je ne présente pas l'analyse élémentaire de cette matière, c'est parce que je ne la regarde pas comme parfaitement pure.

Dans le cours de mes expériences, j'ai eu l'occasion de constater que la diastase n'a aucune action sur la gomme arabique et sur le sucre de canne. M. Payen avait annoncé le premier résultat dans son mémoire dont j'ai déjà eu l'occasion de parler.

§ II.

Examen du sirop de dextrine de MM. Fouchard.

MM. Fouchard ont établi à Neuilly une fabrique dans laquelle ils préparent, au moyen de l'orge germée et de l'amidon de pommes de terre, une matière gommeuse et un sirop qu'ils livrent au commerce sous le nom de *sirop dextrine*. Celui que je me procurai à leur fabrique même, le 7 mai 1834, jouissait des propriétés suivantes :

Il était légèrement coloré en jaune-verdâtre; il mar-

quait 32° à l'aréomètre de Baumé, la température étant 19°. Sa saveur était franchement sucrée, mais elle laissait un arrière-goût qui provenait du charbon dont on s'était servi pour le décolorer (1).

Exposé à l'air dans des assiettes, il s'est pris, après 16 jours, en une masse grenue qu'il est impossible de dessécher entièrement par ce moyen.

Placé dans le vide sec, cette matière perd une grande partie de son eau, elle devient cassante et est peu colorée en jaune.

10 g. de ce sirop ayant été mis dans l'étuve à 100°, ont perdu par une agitation continuelle 3ᵍ,625 au bout de six heures, après lesquelles la perte n'a pas augmenté.

10 g. ont laissé 0,012 de cendres après l'incinération.

8 g. de ce sirop ont donné par la fermentation alcoolique 708ᶜᶜ,21 d'acide carbonique correspondant à 3ᵍ,31652 de sucre.

De ces divers résultats on déduit pour la composition immédiate du sirop de dextrine :

Cendres.....	0,12
Eau.....	36,25
Sucre.....	41,46
Matière gommeuse...	22,17
	100,00

Ainsi donc il contient à peu près les deux cinquièmes

(1) J'ai su, depuis ma visite, que ces fabricans avaient perfectionné leur procédé, et qu'ils obtiennent aujourd'hui un sirop qui n'a plus de saveur désagréable.

de son poids de sucre et un peu plus d'un cinquième de matière gommeuse.

MM. Fouchard pensaient, à l'époque où je les vis, que ce sirop ne renfermait que le quart de son poids de matière sucrée. Je ne doute pas que si ces manufacturiers employaient plus d'eau et d'orge germée, ils ne préparassent une quantité beaucoup plus grande de cette matière.

Le sirop de dextrine, tel qu'on le vend aujourd'hui, revient beaucoup trop cher en raison de la petite quantité de matière sucrée qu'on y trouve et du peu de pouvoir sucrant de cette dernière. Il ne peut donc pas remplacer avec avantage, comme on l'a prétendu, le sirop fait avec le sucre ordinaire.

Je terminerai ce mémoire par une observation qui n'est pas sans importance, lorsqu'on se propose de connaître la quantité d'alcool contenu dans une liqueur vineuse.

On sait, d'après M. Gay-Lussac, que pour déterminer la richesse alcoolique d'un vin, il suffit d'en introduire 300 centimètres cubes dans un alambic, et de pousser la distillation jusqu'à ce qu'on ait 100 centimètres cubes d'eau-de-vie. C'est ce procédé que j'ai suivi en me servant de l'appareil de cet illustre chimiste pour apprécier l'alcool renfermé dans la liqueur vineuse provenant de la fermentation du sirop de MM. Fouchard. Ayant obtenu une quantité d'esprit-de-vin, différant beaucoup de celle que représentait l'acide carbonique recueilli, je présumai qu'il en restait encore dans la cucurbite. En conséquence je continuai la distillation jusqu'à ce que je me fusse procuré 75 centimètres cubes

d'une nouvelle liqueur. La force spiritueuse de cette dernière ajoutée à celle des 100 premiers centimètres cubes, représenta sensiblement la quantité d'alcool calculée d'après l'acide carbonique. En outre je m'assurai que le liquide resté dans la cucurbite ne fournissait plus de liqueur spiritueuse à la distillation.

Ce que j'ai dit précédemment de l'affinité de l'alcool pour la matière gommeuse, montre évidemment que c'est à cette force que doit être attribuée la présence de ce liquide dans la cucurbite, après la distillation des 100 premières parties de la liqueur vineuse. Il est très probable que plus il y a de matière gommeuse dans celle-ci, plus il est difficile d'en retirer l'alcool.

D'après cela, pour être certain de déterminer aussi exactement que possible la richesse alcoolique d'un liquide contenant une substance qui retient fortement l'alcool, il est indispensable de pousser la distillation jusqu'à ce que la liqueur recueillie ne marque plus à l'aréomètre centésimal.

Résumé.

Les expériences consignées dans ce mémoire me permettent de déduire les conclusions suivantes :

1° 1 partie de diastase dissoute dans 30 parties d'eau froide, mise avec 4,08 parties de fécule de pommes de terre à l'abri du contact de l'air, n'a pas exercé la moindre action sur cette substance, après soixante-trois jours pendant lesquels la température varia de 20 à 26°;

2° 2 parties de diastase ne font pas crever au bout d'une heure les globules de 3 parties de fécule à une

température très voisine de celle où ces globules éclatent par l'action simultanée de la chaleur et de l'eau.

Il s'ensuit que la diastase ne joue aucun rôle dans l'acte de la germination pour éliminer les tégumens de la fécule, et pour transformer sa partie intérieure en sucre et en une matière gommeuse que les plantes s'assimilent.

Cette dernière transformation ne pourrait avoir lieu qu'autant que l'amidon serait complétement soluble dans l'eau, ou qu'autant que les tégumens insolubles qu'il contiendrait, seraient convertis par la diastase en une ou plusieurs substances solubles.

3° La diastase liquéfie et saccharifie l'empois d'amidon sans absorption et sans dégagement de gaz; cette réaction est la même dans l'air que dans le vide.

4° Cent parties d'amidon réduites à l'état d'empois avec 39 fois leur poids d'eau, puis mêlées avec 6,13 parties de diastase dissoutes dans 40 parties d'eau froide, et tenues pendant une heure entre 60 et 65°, ont donné 86,91 parties de sucre.

5° Un empois renfermant 100 parties d'amidon et 1393 parties d'eau, mis en contact avec 12,25 parties de diastase dissoutes dans 367 parties d'eau froide, ayant été maintenu à 20° pendant 24 heures, a produit 77,64 parties de sucre.

6° L'expérience précédente, répétée à la température de la glace fondante, a donné au bout de 2 heures 11,82 parties de sucre.

7° Entre —12 et —5°, l'empois d'amidon est fluidifié par la diastase sans production de sucre.

8° Les proportions et les circonstances les plus favo-

rables à la production d'une grande quantité de sucre sont un léger excès de diastase ou d'orge germée, environ 50 parties d'eau pour une d'amidon, et une température comprise entre 60 et 65°.

Il est de la plus haute importance que la saccharification ait lieu le plus rapidement possible, afin que du sucre produit ne se trouve pas en présence de beaucoup de matière gommeuse, auquel cas la diastase ne convertirait pas cette dernière en sucre : il faut que la fluidification et la saccharification se fassent pour ainsi dire en même temps.

9° Le sucre d'amidon préparé, soit avec la diastase, soit avec l'acide sulfurique, cristallise en choux-fleurs ou en prismes à faces rhomboïdales ; il a la même composition que le sucre de raisin.

10° La diastase, même en excès, ne saccharifie pas la matière gommeuse en dissolution dans l'eau avec du sucre d'amidon ; mais lorsque cette matière est isolée, elle se convertit presque complétement en sucre.

11° La gomme arabique, le sucre de canne et la levure de bière, n'éprouvent aucun changement de la part de la diastase.

12° Une solution aqueuse de diastase se décompose facilement à l'air, et aussi à l'abri du contact de ce gaz.

13° Lorsqu'on soumet à la fermentation alcoolique du sucre d'amidon obtenu, soit à l'aide de la diastase, soit avec l'acide sulfurique, la somme des poids de l'alcool, de l'acide carbonique et de l'eau de cristallisation diffère du poids du sucre d'environ trois centièmes et demi.

Cette différence provient en grande partie de ce qu'il se forme pendant la fermentation de l'acide acétique, de l'acide lactique, une huile volatile, et probablement d'autres produits encore inconnus.

14° Pour déterminer aussi exactement que possible la richesse alcoolique d'un liquide contenant une substance qui retient fortement l'alcool, il faut pousser la distillation jusqu'à ce que la liqueur recueillie ne marque plus à l'aréomètre centésimal.

Recherches sur la Ductilité et la Malléabilité (1) *de quelques Métaux, et sur les Variations que leurs Densités éprouvent dans un grand nombre circonstances;*

Par A. Baudrimont.

En considérant l'étirage des fils métalliques, on voit qu'on les contraint à passer dans l'ouverture d'une filière en opérant sur eux une traction assez forte, et que, après avoir été écrouis, il est possible qu'ils subissent un allongement. On voit, au contraire, que, dans l'action du laminoir, la lame est étirée avant d'être écrouie. Ces

---

(1) Par malléabilité, on doit entendre la propriété qu'ont les corps de s'étendre sous le choc du marteau; mais ce nom servant actuellement pour exprimer l'action du laminoir, c'est dans ce sens que je m'en suis servi.

deux modes d'action pouvant amener des différences dans l'intensité de l'écrouissement des fils et des lames, ces différences pouvant être appréciées par les changemens de volumes, ces changemens pouvant être déterminés par les densités relatives des fils, j'ai cru devoir prendre un grand nombre de densités pour m'éclairer sur ce fait.

Pour connaître les changemens de volumes apportés dans les métaux par un moyen d'écrouissement quelconque, je les ai fait recuire après les avoir écrouis, j'en ai mesuré les dimensions, et j'en ai pris les densités.

Comme on est obligé de recuire les fils métalliques pour en continuer l'étirage en les faisant passer successivement par des ouvertures de plus en plus petites, il était bon de savoir si l'écrouissement diminuait leur ténacité, ou s'il les durcissait assez pour les empêcher de subir une nouvelle diminution de volume; pour cela, j'ai mesuré la cohésion d'un grand nombre de fils écrouis et recuits en les rompant avec des poids.

Avant de passer outre, et une fois pour toutes, je dois dire que les expériences, ayant pour but de déterminer les dimensions, les densités, ou la ténacité des fils, ont été faites à 14°. Pour la mesure des ténacités seulement, la température a varié entre 13 et 14°; mais, comme les fils doivent subir des variations de température par l'alongement considérable qu'ils éprouvent avant de se rompre, il en résulte que l'on ne sait pas à quelle température la rupture a lieu.

Détermination des densités.

Les densités ont été prises dans un flacon bouchant bien, et qui n'a jamais varié de poids, dans plus de cent expériences, lorsque sa température et celle de l'eau qu'il renfermait étaient exactement de 14°.

J'ai préféré un flacon bouché hermétiquement à ceux dont le bouchon offre une ouverture; car il est impossible qu'en maniant le flacon pour l'essuyer on n'en fasse pas varier la température au moins de 0°,2 et quelquefois beaucoup plus; ce qui apporte une erreur très sensible en enlevant l'eau que ce changement de température fait sortir du flacon.

Ayant dû, dans quelques cas, prendre des densités de fils métalliques sans les diviser, soit pour éviter l'action de la lime, soit pour éviter celle des cisailles, je me suis servi d'un tube fermé à la lampe par une extrémité, et bouché comme un flacon ordinaire par l'autre extrémité, ou bien j'ai fait usage des dimensions des fils.

L'eau des flacons a toujours été changée lorsque les métaux y ont été introduits, et sa température a été déterminée de nouveau dans l'intérieur des flacons au moyen d'un thermomètre très sensible et très exact, qui restait constamment plongé dans l'eau à 14°.

Les flacons et les corps qu'ils renfermaient ont été placés dans le vide pendant un temps suffisant toutes les fois qu'à l'aide de la loupe on apercevait dans leur intérieur le moindre globule d'air.

Détermination des dimensions des fils.

Les dimensions des fils, diamètres ou longueurs, ont été mesurées avec une règle graduée par M. Gambey, présentant un arrêt fixe et un curseur portant un vernier donnant des vingtièmes de millimètres. A l'aide de la loupe et de l'habitude que j'ai acquise, il m'a été facile de partager les vingtièmes de millimètres, et d'obtenir ainsi une plus grande précision.

Croyant cet instrument exécuté avec une grande perfection, je pense n'avoir pu commettre d'erreur que par l'ignorance où je me trouve de la température à laquelle la règle a été graduée. Elle est d'ailleurs d'un laiton dont les proportions de zinc et de cuivre me sont inconnues; ce qui m'aurait empêché de faire aucune correction, qui toutefois aurait été superflue pour le travail auquel je me suis livré.

Détermination de la cohésion des fils.

Pour mesurer la cohésion des fils, on les a attachés par chaque extrémité sur une S de métal, en ayant soin qu'ils se repliassent sur eux-mêmes, comme cela se fait pour fixer les cordes de piano. Ce moyen d'assujétir les fils est si bon, que jamais l'un d'eux n'a été cassé vers son point d'attache; l'S supérieure étant accrochée à une barre de fer solidement fixée, on suspendait une espèce de plateau de balance à l'S inférieure. Pour charger le plateau on avait placé dessus une sebile de bois dans laquelle on versait lentement du plomb gre-

naillé, jusqu'à ce que le fil se rompît. Alors la sebile, le plomb qu'elle contenait, l'S inférieure et la portion de fil qui était demeurée attachée après, étaient pesés soigneusement, et l'on y ajoutait le poids du plateau et de tous ses accessoires, qui avait été déterminé d'avance.

Pour les fils d'un très petit diamètre on s'est servi d'un plateau différent du premier, et de sable au lieu de plomb pour le charger.

J'ai cherché à mettre quelque régularité dans le temps nécessaire pour charger le plateau ; mais ce temps variait avec la grandeur des poids nécessaires pour casser les fils.

Pour éviter le changement de température produit par l'alongement du fil, et pour opérer dans les meilleures conditions possibles, il aurait fallu faire ces expériences dans un lieu dont la température aurait été invariable, comme dans une cave profonde, et employer un temps considérable pour casser les fils, en faisant arriver très lentement sur le plateau du plomb grenaillé ou du sable ; mais pour cela il aurait fallu des appareils que je n'avais pas à ma disposition.

Remarque sur les procédés suivis et sur les conséquences que l'on peut en tirer.

Ayant reconnu plusieurs sources d'erreur dans tous les procédés que j'ai employés, et les corrections à apporter à ces procédés exigeant de nouvelles recherches ou des appareils que je n'ai pu me procurer, j'ai cru devoir ne tirer de conclusions que d'un grand nombre d'expériences.

Les diamètres des fils ont été mesurés au moins à trois

endroits et souvent à quatre et à six. C'est la moyenne seule de ces mesures qui est inscrite dans les tableaux généraux. J'ai cru devoir retrancher de ce mémoire toutes ces mesures partielles, qui n'offrent aucun intérêt, si ce n'est de faire constater la grande inégalité des fils ordinaires.

Le nombre des densités prises dans l'eau ou par la mesure des dimensions des fils dépasse 120. Il en est de même du nombre des fils cassés.

Les fils qui ont été recuits ont subi cette opération au milieu de charbon calciné d'avance ou dans des courans d'hydrogène ou d'acide carbonique secs, ou dans un petit volume d'air. Ces moyens ont d'ailleurs été comparés par la cohésion des fils et par le changement de leurs dimensions.

Pour recuire les fils on n'a jamais dépassé la température du rouge cerise.

L'expérience a démontré à Bosc-d'Antic que du fer placé au milieu des charbons ne se cémentait nullement à la chaleur rouge des arches des fours des verreries; j'ai répété cette expérience, et trois mois d'une température un peu supérieure à celle du rouge cerise et continuée sans interruption, n'ont pas suffi pour communiquer à des fils de fer les propriétés de l'acier, tandis qu'à la température du rouge blanc des barreaux de fer, d'un centimètre de côté, entourés de charbon, sont transformés en fonte en cinq minutes. Les fils de fer sur lesquels j'ai expérimenté n'ont donc point dû changer de nature en les recuisant dans le charbon.

Désignation des métaux et des alliages soumis à l'expérience.

Fer, cuivre, argent, cadmium, plomb, étain, laiton, alliage de 9 d'argent et de 1 de cuivre, alliage de quatre de cuivre et de 1 d'étain.

Fer. Les expériences ont été faites avec neuf fils de fer de diamètres différens et avec du fer martelé. Sur ces neuf fils, trois n'ont servi que pour déterminer leur cohésion en les essayant immédiatement ou après les avoir fait recuire dans l'air, ou dans l'hydrogène, ou dans l'acide carbonique : un a servi pour connaître la différence qui existait entre son diamètre et celui de la filière. On a déterminé la densité des fils restans avant et après le recuit, et après les avoir laminés, soit avant, soit après le recuit.

Cuivre. Le métal a été essayé dans les mêmes circonstances que le fer.

Argent. Les densités relatives à ce métal ont été déterminées en différentes circonstances, comme cela est noté dans le dernier tableau; mais deux de ces circonstances méritent une attention particulière : l'une, parce qu'il n'est rien écrit sur elle que je sache; l'autre, à cause des difficultés qu'il a fallu vaincre.

Argent cassant. Il est arrivé à un chimiste de mes amis et à moi-même de voir qu'un creuset d'argent pur, après avoir été chauffé, était devenu tellement cassant, que des morceaux, grands comme une pièce de 0 f. 25 c. pouvaient être divisés en sept ou huit morceaux avec les

doigts. J'ai conservé un pareil creuset pour l'étudier quand cela serait possible. Ce creuset avait servi pour préparer du manganésiate de potasse en traitant simplement le binoxide de manganèse par la potasse caustique. Il avait été soumis à une température, je pense, un peu trop élevée et refroidi très lentement. Après le refroidissement, il fut trouvé déchiré en plusieurs endroits, et était devenu aussi fragile qu'il a été dit.

Les fragmens de ce creuset paraissent grenus dans la cassure, et semblent présenter une foule d'octaèdres mal conformés et arrondis sur leurs arêtes et sur leurs angles lorsqu'on les examine à la loupe. La densité de cet argent a été trouvée faible, et je crois devoir attribuer ce changement, survenu dans sa cohésion, à une simple cristallisation, comme les circonstances de sa formation et comme l'observation semblent l'indiquer.

Argent cristallisé en lamelles dendritiques. Cet argent avait été obtenu en décomposant le sulfate d'argent par le cuivre. Les lamelles s'immergeaient avec la plus grande difficulté et entraînaient de l'air avec elles. L'air pouvait être soustrait en diminuant la pression; mais il y avait toujours une partie de l'argent qui surnageait sur l'eau du flacon. Pour les éviter, j'ai été obligé de le remplir entièrement et de les faire sortir en les recevant dans un verre de montre. J'en ai pu tenir compte en évaporant l'eau qui les accompagnait et en les pesant.

Leur densité a été trouvée très faible pour une cause sur laquelle je reviendrai dans un très prochain mémoire.

Cadmium. Ce n'est que pour reconnaître l'alongement que ce métal subit en passant par la filière et pour déterminer sa cohésion que j'ai expérimenté sur lui.

Le plomb et l'étain ont été soumis aux mêmes expériences que le cadmium (1).

Laiton. Cet alliage a été examiné dans les mêmes circonstances que le fer et le cuivre.

L'alliage de 0,9 pour cent d'argent et de 0,1 pour cent de cuivre a été examiné comme le cadmium, le plomb et l'étain.

L'alliage des tamtam a été examiné après avoir été fondu en culot, martelé et trempé.

Le reste pourra être facilement exposé dans des tableaux qu'il suffira d'examiner pour que l'on en puisse déduire les conséquences.

---

(1) Deux fils de cadmium de $1^{mm},8800$ de diamètre se sont rompus sous la charge de $18^{k},065$ pour chacun d'eux. Un fil d'étain de $1^{mm},8755$ n'a exigé que $7^{k},069$ pour se casser, et deux fils de plomb de $1^{mm},8675$ se sont rompus par des poids de $6^{k},587$ et $6^{k},339$.

Ces trois fils avaient été faits en les passant dans la même ouverture d'une filière.

Je n'ai cherché à déterminer la cohésion du cadmium que parce que cela n'avait point été fait; mais les expériences inscrites dans cette note ne se rattachent point au présent mémoire.

PREMIER TABLEAU,

Présentant les résultats d'une partie des expériences faites sur les fils désignés par les nos 1, 2, 3, 4, 5, 6 (1).

	NUMEROS.	DIAMÈTRES.		DENSITÉS.			
		Écrouis.	Recuits.	Écrouis.	Recuits.	Écrouis puis laminés.	Recuits puis laminés.
Fils de fer.	1	0,3500	0,3750	7,9057	7,7103		
	2	0,6455	0,7000	7,5862	7,5529		7,7417
	3	1,1830	1,1500	7,6781	7,6573	7,7563	7,7234
	4	1,4330	1,4330	7,5803	7,5882	7,6778	7,7136
	5	2,1665	2,1665	7,6359	7,5361	7,7738	7,7334
	6	2,3830	2,4291	7,6279	7,6185	7,6610	7,7440
Moyenne des 6		1,3601	1,3756	7,6690	7,6105		
Moyenne des 5 derniers		1,5622	1,5757	7,6216	7,5906		7,7312
Moyenne des 4 derniers		1,7913	1,7946	7,6305	7,6105	7,7169	7,7286

(1) Composition des laitons qui ont servi pour faire les expériences rapportées dans le mémoire ci-joint.

Laitons. . . .	nº 1	cuivre. .	87,493
		zinc. . .	12,507
	nº 2.	cuivre. .	66,900
		zinc. . .	33,100
	nº 3.	cuivre. .	67,000
		zinc. . .	33,000
	nº 4.	cuivre. .	66,900
		zinc. . .	33,100
	nº 5.	cuivre. .	67,100
		zinc. . .	32,900
	nº 6.	cuivre. .	69,200
		zinc. . .	30,800
	nos 17 et 18. .	cuivre. .	71,800
		zinc. . .	28,200

Les fils de laiton nos 2, 3, 4, 5 et 6 sont dits laitons durs dans le

	NUMÉROS.	DIAMÈTRES.		DENSITÉS.			
		Écrouis.	Recuits.	Écrouis.	Recuits.	Écrouis puis laminés.	Recuits puis laminés.
Fils de cuivre . . .	1	0,6000	,5705	8,5940	8,4324	8,8125	8,8343
	2	0,7165	0,7000	8,4779	8,2695	8,5082	8,8305
	3	1,6030	1,7250	8,7304	8,3783	8,8265	8,9248
	4	2,2165	2,3680	8,6876	8,4845	8,8763	8,9251
Moyennes.		1,2840	1,3409	8,6225	8,3912	8,7059	8,8787
Fils de laiton . . .	1	0,1533	0,1533	9,0000	8,0831		
	2	0,6500	0,6633	8,4045	8,4666	8,7384	8,4228
	3	0,7380	0,7066	8,2752	8,2469	8,3551	8,5148
	4	1,0925	1,1830	8,5062	8,3495	8,4070	8,4575
	5	1,6033	1,6583	8,4401	8,3430	8,4623	8,4699
	6	2,3780	2,4330	8,5138	8,4732	8,5026	8,4947
Moyen. des 6		1,1025	1,1329	8,5234	8,3270		
Moyen. des 5 derniers.		1,2923	1,3288	8,4281	8,3758	8,4931	8,4719

Le tableau précédent démontre que le diamètre des fils métalliques augmente par le recuit, tandis que la densité des mêmes fils diminue dans les mêmes circonstances (1).

---

commerce. — Les numéros 2, 3, 4 et 5 renfermaient des traces d'étain.

L'analyse de ces laitons a été faite en partie par voie humide et en partie par voie sèche en chauffant l'alliage dans un creuset brasqué : le zinc s'évapore, et son poids se détermine par défaut.

(1) Il existe une exception apparente pour le fer. Le diamètre moyen de ses fils paraît diminué ; mais comme la densité est également diminuée, il est évident que cette exception est due à l'ellipticité des fils. Comme leur diamètre n'a été mesuré qu'à trois endroits, il est possible que je sois tombé plusieurs fois de suite sur le même axe de l'ellipse, cela m'a déterminé à mesurer les diamètres des fils qui sont l'objet des déterminations suivantes aux deux extrémités et au milieu, en mesurant deux fois à chaque endroit, après avoir fait décrire au fil un quart de circonférence pour apprécier cette différence de diamètre qui est quelquefois considérable.

On trouve que le laminoir écrouit plus les métaux que ne le fait la filière, que le laminage des fils ait été opéré avant ou après le recuit. On trouve aussi que pour le fer et le cuivre, la densité est plus grande lorsque les fils ont été laminés après avoir été recuits, que lorsqu'ils l'ont été auparavant; c'est le contraire pour le laiton.

Il faut aussi remarquer un fait très important, c'est que la densité des métaux tirés en fils très fins, dépasse celle de toutes les autres préparations des mêmes métaux.

Pour connaître l'alongement que peuvent subir les métaux par la traction qu'on leur fait éprouver en les faisant passer dans une ouverture de filière, j'ai d'abord tenté les expériences suivantes :

Huit métaux et alliages ont été passés dans la même ouverture d'une filière, portant le n° 66.

Les différences de leur diamètre comparées à celui de la filière, pouvaient, jusqu'à un certain point, conduire à la connaissance de l'alongement qu'ils subissaient; mais comme on les enduit de cire pour les étirer, cela ne donne qu'une approximation.

J'ai aussi déterminé leur longueur et leur poids, ainsi que leurs densités par expérience; mais, avec les dimensions ci-dessus mentionnées, j'ai pu aussi parvenir à connaître leurs densités. On voit qu'elles ne s'accordent pas et qu'il existe partout une différence dont j'ai été assez heureux pour trouver la cause. Il me sera impossible d'en rien dire dans ce Mémoire, parce que cela m'éloignerait trop du but que je me propose; mais ce sera le sujet d'une très prochaine publication.

DEUXIÈME TABLEAU.

Résultat des expériences tentées sur les fils n° 66, écrouis.

NOMS.	DIAMÈTRES.	LONGUEURS.	POIDS.	SURFACES DES SECTIONS.		LONGUEURS des fils à vol. égaux, l'ouv. de la filière étant 1,0000.	DENSITÉS.	
				En millimètres carrées.	Celle de la filière étant 1,0000.		Trouvées par les dimensions.	Trouvées en pesant dans l'eau.
Filière (1).	1mm,9500			2mm,9944	1,0000	1,0000		
Arg. 9 + cuiv. 1.	1 ,8935	283mm,925	8gr,610	2 ,8154	0,9402	1,0635	10,7776	10,3169
Cadmium.	1 ,8800	146 ,750	3 ,732	2 ,7759	0,9270	1,0787	9,1670	8,6689
Laiton.	1 ,8785	220 ,375	5 ,571	2 ,7713	0,9258	1,0801	9,1276	8,5344
Fer.	1 ,8775	226 ,700	5 ,117	2 ,7680	0,9243	1,0818	8,2552	7,7385
Étain.	1 ,8755	150 ,700	3 ,144	2 ,7621	0,9224	1,0841	7,5578	7,3395
Cuivre.	1 ,8735	208 ,900	5 ,390	2 ,7563	0,9204	1,0864	9,3760	8,8032
Argent.	1 ,8675	308 ,850	9 ,574	2 ,7386	0,9145	1,0934	10,9720	10,4913
Plomb.	1 ,8675	117 ,600	3 ,879	2 ,7386	0,9145	1,0934	12,0519	11,3775

(1) Le diamètre de l'ouverture de la filière a été déterminé en y introduisant un fil conique de laiton jusqu'à ce qu'il refusât de passer outre; alors on l'y a forcé par le frottement, et c'est l'endroit qui s'est arrêté dans l'ouverture de la filière qui a été mesuré.

L'alongement des fils a été trouvé, en supposant un fil qui ait une même surface de section que l'ouverture de la filière, et une longueur représentée par 1,0000, et en cherchant quelle deviendrait sa longueur si on lui donnait successivement une surface de section semblable à celle des fils; cela, en se fondant sur ce que des cylindres égaux en volume ont leur longueur en raison inverse de leurs bases.

L'alongement des fils pouvait se faire de deux manières : 1° aux dépens de leur diamètre; 2° en augmentant la distance des molécules.

Le premier mode d'alongement est rendu évident par les faits exposés dans le deuxième tableau; mais l'alongement provenant de l'augmentation de la distance des molécules, m'a paru pouvoir être déterminé en recuisant les fils; car, à une température élevée, les molécules étant pour ainsi dire mobiles, rien n'empêche que, par le refroidissement, elles se replacent dans l'état normal.

Pour vérifier cela, les fils du tableau précédent, susceptibles d'être recuits, ont été soumis à cette opération dans un courant d'hydrogène sec, et toutes les dimensions ont été de nouveau déterminées avec le plus grand soin. Elles sont indiquées dans le tableau n° 3 qui suit :

TROISIÈME TABLEAU.

Dimensions, surfaces des sections et densités de cinq des fils n° 66, déterminées après les avoir recuits, avec les différences indiquant les changemens survenus dans ces valeurs.

NOMS.	DIAMÈTRES.	DIFFÉRENCES des diamètres.	SURFACES.	DIFFÉRENCES des surfaces.	LONGUEURS.	DIFFÉRENCES des longueurs.	CHANGEMENS de dimensions par l'unité de longueur.	DENSITÉS.	DIFFÉRENCES des densités.
Argent.	1mm,9533	+0mm,0858	2mm,9965	+0,2579	308,8625	+0mm,0125	0,000040471	10,3508	0,6212
Arg. 9+cuiv. 1.	1 ,9558 (1)	+0 ,0623	3 ,0042	+0,1888	283,3500	−0 ,5750	0,002029292	10,1207	0,6569
Fer.	1 ,9500	+0 ,0725	2 ,9864	+0,2184	226,5700	−0 ,1300	0,000573774	7,6556	0,5996
Laiton.	1 ,9500	+0 ,0765	2 ,9864	+0,2151	220,3000	−0 ,0750	0,000340444	8,4739	0.6537
Cuivre.	1 ,9491	+0 ,0756	1 ,9836	+0,2273	208,9300	+0 ,0300	0,000143588	8,6518	0.7242

(1) Le diamètre du fil d'argent allié à un dixième de cuivre n'est point exact; car le fil recuit présentait des soufflures dans toute son étendue. J'ai toujours observé la même chose sur cet alliage recuit après avoir été écroui par un moyen quelconque.

On peut remarquer dans ce tableau que les fils de fer, laiton et d'alliage d'argent monétaire, ont subi un ccourcissement qui indique que leurs molécules avaient écartées dans l'alongement qu'ils avaient subi lors leur passage par la filière. Le cuivre et l'argent ont bi un alongement qui a lieu d'étonner; mais pour rifier les faits, j'ai recuit d'autres fils métalliques et i obtenu encore des résultats semblables, comme cela indiqué dans le tableau suivant :

QUATRIÈME TABLEAU.

s dont les numéros correspondent à ceux du premier tableau (1).

ATURE es fils.	NOS	DIAMÈTRES.	LONGUEURS.	POIDS.	DENSITÉS par les dimensions (2).	DENSITÉS du 1er tableau (2).
er.	6	2mm,4250	315mm,2000	11gr,2040	7,7007	7,6279
	5	2 ,1400	314 ,4000	8 ,4540	7,484	7,6359 (3)
uivre.	4	2 ,2265	312 ,2000	10 ,6185	8,7409	8,6876
	3	1 ,6145	313 ,3125	5 ,7265	8,9190	8,7304
aiton.	6	2 ,3860	286 ,8500	10 ,9760	8,5630	8,5138
	5	1 ,6375	314 ,3500	5 ,5830	8,4787	8,4401
er.	6	2mm,4480	315mm,0500	11gr,2040	7,5579	7,6185
	5	2 ,1410	314 ,3500	8 ,4540	7,3653	7,5361 (3)
uivre.	4	2 ,2410	312 ,2500	10 ,6185	8,6268	8,4845
	3	1 ,6500	313 ,9000	5 ,7265	8,5369	8,3783
aiton.	6	2 ,3980	286 ,8125	10 ,9760	8,4769	8,4732
	5	1 ,6430	314 ,1375	5 ,5830	8,3879	8,3430

Les diamètres ont été déterminés de nouveau avec le plus grand soin, qu'ils sont très variables dans la longueur d'un fil.

Les densités obtenues par les dimensions sont généralement plus que les autres; cela tient à la même cause que les différences que l'on bserver chez les fils n° 66.

Cette densité se trouve plus forte que celle qui est portée dans la

Les expériences inscrites dans ce tableau indiquent encore le raccourcissement du fer et du laiton, et l'alongement du cuivre.

Cet alongement du cuivre me paraissant inexplicable dans la théorie de l'étirage des fils, j'ai cru pouvoir l'attribuer à l'action de l'hydrogène sur ce métal. Pour m'assurer de ce fait, j'ai recuit des fils de cuivre dans l'acide carbonique et dans l'air; j'ai trouvé que, par cette opération, ils n'avaient nullement changé de longueur.

Il est très remarquable que l'hydrogène soit sans action de ce genre sur le laiton qui contient beaucoup de cuivre, et il est encore plus digne de remarque de voir ce corps agir sur le cuivre et sur l'argent, pris d'une manière isolée, tandis qu'il est sans action sensible sur l'alliage de ces deux métaux.

Je dois encore faire remarquer que les fils, de différens métaux ou alliages, qui ont passé dans la même ouverture d'une filière, et qui offrent tant de différences dans leurs diamètres, acquièrent cependant des diamètres semblables ou à peu près tels, lorsqu'on les recuit.

Les faits ci-dessus relatés démontrent bien évidemment que les métaux subissent un alongement assez considérable après avoir été écrouis par la filière, et qu'il arrive que, pour quelques uns d'entre eux, cet

---

colonne voisine, et cela paraît évidemment dû à ce que ces expériences ont été faites sur différentes portions d'un même fil et à ce qu'il n'était pas homogène, puisque cette petite différence se retrouve encore dans les fils recuits.

allongement peut en partie avoir lieu aux dépens de la distance des molécules.

J'ai répété toutes les observations du deuxième tableau, tant je craignais de m'être trompé sur les mesures des diamètres; car je savais que ce n'est point sans effort que l'on peut faire repasser un fil dans l'ouverture d'une filière dont il vient de sortir, et je les ai trouvées exactes (1).

Il est simple de penser que, lorsqu'un fil passe forcément dans l'ouverture d'une filière, en vertu de l'élasticité qui lui est propre, ses molécules reviennent en partie sur elles-mêmes, et que son diamètre s'accroît au delà de l'ouverture de cette filière; mais j'ai trouvé un fait auquel je m'attendais peu, et sur lequel je ne conserve pas le moindre doute, c'est que le diamètre d'un fil s'accroît lentement, et qu'il est sensiblement plus grand au bout d'un mois, qu'il ne l'était quelques heures après avoir été étiré. J'ai encore remarqué que des fils écrouis qui avaient été pliés en plusieurs sens, et que j'avais redressés avec beaucoup de soin, perdaient leur rectitude en un jour ou deux. M. Savart avait déjà observé des mouvemens dans l'intérieur des corps solides. (*Ann. de ch. et de phys.*, mai 1829.)

(1) Le fer exige un effort assez grand quand on veut le faire repasser dans l'ouverture d'une filière dont il vient de sortir; il en exige encore après y avoir passé 6, 8 et même 10 fois; mais le fil d'argent qui avait été recuit dans l'hydrogène et qui avait acquis par cette opération un diamètre plus grand que celui de l'ouverture de la filière qui avait servi pour le faire, put cependant y repasser en n'employant que la force de deux doigts; il était aussi mou et aussi flexible que du plomb, et le premier repassage dans la filière lui rendit de la roideur.

Pour remplir entièrement le programme que je m'étais formé, et pour compléter mes expériences, il me restait à déterminer la tenacité des fils des différens diamètres et de différentes natures. Pour cela, j'ai employé des fils correspondans aux numéros déjà cités, et d'autres fils étirés exprès dans deux ouvertures d'une filière portant les nos 17 et 18, numéros par lesquels je les désignerai.

On trouvera dans ce tableau les moyennes de leurs diamètres mesurés quatre fois.

CINQUIÈME TABLEAU.

Diamètres des fils dont la cohésion a été mesurée.

NATURE des fils.	NOS	ÉCROUIS.	RECUITS dans l'hydrogène.	RECUITS dans l'acide carbonique.	RECUITS dans l'air.
Fer.	1	0,3500	3,3830	0,3830	0,3750 (1)
	17	0,5000	0,5205		0,5400
	18	0,5135	0,5712		
Cuivre.	1	0,5000	0,5312	0,5387	0,5375
	2	0,7125	0,7237	0,7000	0,7325
	17	0,4825	0,5375	0,5062	0,5087
	18	0,4962	0,5812	0,5212	0,5275
Laiton.	1	0,1750	0,1825	0,1825	0,1825
	2	0,6500	0,7200	0,7200	0,6960
	3	0,6675	0,7087		0,7200
	17	0,4718	0,5275		0,5250
	18	0,5185	0,5712	0,5700	0,5700

(1) Cette mesure a été prise sur un fil dont une couche d'oxide avait été séparée ; sans cela son diamètre était de 0,3850.

SIXIÈME TABLEAU.

Indication des poids qu'il a fallu employer pour rompre les fils dont les diamètres sont rapportés dans le cinquième tableau.

NATURE des fils.	NUMÉROS.	FILS écrouis.	FILS recuits dans l'hydrogène.	FILS recuits dans l'air.	FILS recuits dans l'acide carb.
Fer.	1	11k,547	5k,425	4k,582	4k,479
		12 ,144	5 ,519	4 ,404	4 ,527
		11 ,824	5 ,492	5 ,037	4 ,527
	17	14 ,042	9 ,829	9 ,738	
		15 ,457	9 ,498	9 ,737	
		15 ,427	9 ,375		
	18	17 ,362	8 ,885		
		17 ,357	11 ,604		
		18 ,097			
Cuivre.	1	9k,794	4k,097	5k,722	6k,777
		10 ,659	3 ,936	6 ,347	6 ,687
		10 ,614	4 ,244	5 ,907	6 ,795
	2	13 ,065		9 ,844	10 ,600
		14 ,312		9 ,597	11 ,048
		15 ,329		9 ,907	10 ,747
	17	8 ,157	3k,904	5 ,025	5 ,579
		7 ,212	4 ,113	5 ,200	5 ,619
				5 ,000	5 ,579
	18	9 ,807	2 ,767	5 ,812	6 ,572
		10 ,418	3 ,214	5 ,720	6 ,532
		8 ,999	4 ,361	5 ,745	
Laiton.	1	2k,092	1k,086	1k,132	1k,225
		1 ,975	1 ,185	1 ,094	1 ,135
			1 ,119	1 ,090	1 ,130
	2	27 ,707	15 ,157		15 ,442
		26 ,900	15 ,112		15 ,534
		23 ,065	15 ,401		15 ,642
	3	28 ,462	15 ,449	14 ,983	
		24 ,544	17 ,799	15 ,707	
			15 ,017	15 ,602	
	17	15 ,660	9 ,829	9 ,738	
		14 ,184	9 ,498	9 ,737	
			9 ,375		
	18	16 ,267	9 ,992	9 ,707	8 ,600
		16 ,177	9 ,619	10 ,287	8 ,230
		16 ,077	10 ,157	9 ,800	

Craignant que l'air, le gaz hydrogène, le gaz carbonique, dans lesquels les fils métalliques ont été recuits, n'ayent apporté quelque modification dans leur nature, j'ai cru devoir recuire des fils de platine qui sont inaltérables par l'air, même à la température la plus élevée, pour obtenir une conviction complète.

Diamètre des fils de platine.

Avant le recuit..... = $0^{mm},12675$
Après le recuit..... = $0,19000$

Poids employé pour les rompre.	
Platine écroui.	*Platine recuit.*
$1^{k},565$	$0^{k},912$
$1,457$	$1,021$
$1,370$	$0,962$

Le résultat de ces expériences est dans le même sens que celui des premières. Elles démontrent évidemment que la tenacité des fils métalliques diminue considérablement par le recuit, et que, si l'on est obligé de leur faire subir cette opération pour les étirer, ce n'est point parce que leur tenacité diminue, mais parce que, replaçant les molécules dans leur position normale, elle leur permet un nouveau déplacement.

L'or, que chacun sait être le plus ductile des métaux, devient tellement facile à rompre par le recuit, qu'on ne lui fait jamais subir cette opération pour l'étirer, mais aussi il peut, au sortir d'une large ouverture de filière, passer dans une très étroite et s'étirer encore avec une grande facilité.

On a dû remarquer que la tenacité du cuivre était beaucoup plus faible que celle du laiton qui, sous ce

rapport, se rapproche du fer. On devra donc, dans toutes les circonstances où l'on voudra suspendre des fardeaux, employer le laiton de préférence au cuivre; on pourra même le substituer au fer lorsque l'on aura à craindre que ce dernier métal ne s'altère trop par l'oxidation.

Dans aucun cas du même genre, on ne devra faire usage de fils recuits.

Le diamètre des fils augmentant par le recuit, et leur tenacité diminuant en même temps, on peut en conclure que le rapprochement des molécules qui constituent les corps, en augmente considérablement cohésion.

Cette remarque, qui pourrait être considérée comme l'expression d'une loi générale, ne doit suivre un rapport constant que dans certaines limites; car il est évident que la constitution moléculaire des corps, et les corps simples me semblent moléculaires comme les autres, ne peut exister que dans certaines limites de pression; comme l'état de solidité, de liquidité, ou de fluide aériforme, et un grand nombre de corps composés, ne peuvent exister que dans certaines limites de température.

L'augmentation de la cohésion des fils métalliques, par le rapprochement des molécules qui les constituent, explique très bien comment il se fait que les fils écrouis, très fins, ont une tenacité plus grande que celle des gros fils, lorsqu'on la compare sous le rapport du carré de leurs diamètres; car, si la filière produit l'accroissement jusqu'à une certaine profondeur, il est simple de croire que les fils d'un petit diamètre seront entièrement écrouis, tandis que les gros ne le seront que vers leur périphérie. Cela est d'ailleurs démontré par les densités comparées des fils de même nature et de différens diamètres, et par leur changement de volume lorsqu'on les recuit.

L'espèce d'enveloppe qui existe autour des fils écrouis permet de comprendre l'erreur dans laquelle on est tombé, en pensant que ces fils étaient moins cohérens que ceux qui avaient subi le recuit, parce qu'ils sont faciles à casser lorsqu'on les plie transversalement; car leurs molécules étant très rapprochées, il arrive que si l'on fait un pli, elles s'appuient les unes sur les autres dans les limites de leur action, vers la courbure concave, tandis que celles qui se trouvent vers la courbure externe sont bientôt portées au delà de leur sphère d'attraction, et cela d'autant plus vite, que les molécules très rapprochées ne peuvent glisser les unes sur les autres sans cesser de conserver leurs distances attractives. Cela ne peut avoir lieu aussi facilement pour les fils recuits; car, chez ceux-ci, les molécules qui se trouvent vers la courbure interne d'un pli, peuvent avoir subi un rapprochement dont il résulte que les molécules de la courbure externe en auront été d'autant moins éloignées les unes des autres. Il faut ajouter qu'elles peuvent glisser sans s'écarter aussi facilement que celles qui appartiennent à des fils écrouis.

Ayant pris un grand nombre de densités pour arriver au but que je me proposais par ce travail, et m'étant surtout attaché à déterminer les variations qu'elles pouvaient éprouver chez un même corps, suivant qu'il avait été préparé de telle ou telle autre manière, j'ai cru devoir les rassembler, afin que l'on puisse juger combien elles sont variables, quand bien même on n'a rien négligé pour les obtenir avec une grande précision.

Fer... fils écrouis = 7,6305 ; fils recuits = 7,600 ; fils écrouis, laminés = 7,7169 ; fils recuits, laminés = 7,7312 ; fer martelé = 7,7433.

Cuivre fondu en culot refroidi lentement = 8,4525 ; fils écrouis = 8,6225 ; fils recuits = 8,3912 ; fils écrouis laminés = 8,7059 ; fils recuits laminés = 8,8787 ; cuivre martelé = 8,8893.

Laiton fils recuits = 8,3758 ; fils étirés = 8,4281 ; fils écrouis, laminés = 8,4931 ; fils recuits, laminés = 8,4719 ; laiton martelé = 8,5079.

Argent fondu en culot et refroidi lentement = 10,1053 ; en culot laminé = 10,5513 ; martelé = 10,4476 ; grenaillé = 9,6323 ; roché = 8,9646 (1) ; cassant = 9,8463 ; cristallisé en lamelles = 9,5538 ; en fils de 1^{mm},8675 ; de diamètre = 10,4913.

Alliage de 9 d'argent et de 1 de cuivre, culot refroidi lentement = 10,5988 ; culot laminé = 10,0894 ; écroui par le balancier = 10,3916 ; martelé = 10,2208 ; écroui par le balancier et recuit après = 9,933 ; en fil de 1^{mm},8935 de diamètre = 10,3169.

Alliage de 4 parties de cuivre et de 1 partie d'étain en culot refroidi lentement = 8,4389 ; martelé = 8,8893 ; trempé = 7,9322.

Conclusions générales.

Il résulte des expériences qui font le sujet de ce Mémoire, 1° qu'un fil métallique est généralement très irrégulier dans son étendue ; 2° qu'il est impossible, en

(1) Il existait probablement une cavité dans le culot.

usant de précautions semblables, d'obtenir des fils de différentes natures et de mêmes diamètres en les étirant dans une seule ouverture de filière ; 3° que, lorsqu'on les étire, ils subissent un allongement aux dépens de leur diamètre, et, quelquefois, par l'augmentation de la distance qui sépare les molécules qui les constituent ; 4° que la densité des fils qui ont moins que $0^{mm},5$ de diamètre est très considérable, si on la compare à celles des autres préparations des mêmes métaux ; 5° que les fils de $0^{mm},5$ de diamètre, et au dessus, sont moins denses que les lames qui sont préparées en laminant ces fils, soit après, soit avant le recuit ; 6° que l'écrouissement augmente la tenacité des métaux d'une manière considérable.

Description de la Dréelite, nouvelle espèce minérale ;

Par M. Dufrénoy, ingénieur des mines.

La dréelite a été récemment découverte parmi les déblais qui proviennent de la mine de plomb abandonnée de la Nuisière, dans les environs de Beaujeu. M. le marquis de Drée, auquel cette substance a été apportée, a reconnu par l'examen de sa cristallisation, et par quelques essais chimiques, qu'elle constituait une nouvelle espèce ; il m'en a confié un échantillon pour en faire l'analyse.

La dréelite est en petits cristaux rhomboïdaux blancs, nacrés, sans aucunes modifications ; matte extérieurement, elle présente un éclat assez vif dans sa cassure ;

elle jouit d'un clivage triple parallèlement aux faces du rhomboèdre; le clivage est indiqué seulement par les lignes de fracture qui se croisent parallèlement aux faces. D'après ses caractères extérieurs, ce minéral a de la ressemblance avec la chabasie, et sa forme primitive qui me paraît être un rhomboèdre obtus dont l'angle dièdre serait de 93 à 94°, se rapproche beaucoup de la forme de cette substance.

La pesanteur spécifique de la dréelite est comprise entre 32 et 34.

Cette substance est un peu plus dure que la chaux carbonatée.

Au chalumeau elle est fusible en un verre blanc et bulleux, lequel se colore en bleu par le nitrate de potasse.

Mise en digestion dans l'acide muriatique, elle fait d'abord une légère effervescence, puis elle se dissout en partie lorsqu'on fait bouillir la liqueur pendant une heure.

Cette substance est en petits cristaux disséminés à la surface et dans les cavités d'une roche quarzeuse mêlée de parties feldspathiques altérées, qui me paraît être de l'arkose.

Analyse. — J'ai fait deux analyses de la dréelite, l'une sur 0^{gr},520 de matière, l'autre sur 0,265. J'ai employé le même procédé; seulement dans la première j'ai cherché si cette substance contenait de l'eau, tandis que dans la seconde j'ai traité immédiatement le minéral en poudre par de l'acide muriatique concentré. Je vais donner quelques détails sur la première analyse. Les 0,520 calcinés dans un petit tube de verre à la chaleur d'une lampe à l'esprit de vin, ont perdu 0,012. Quelques gouttelettes

d'eau qui se sont condensées sur le tube ont prouvé que cette légère perte était due réellement à de l'eau.

J'ai ensuite traité le minéral par de l'acide muriatique concentré; après une heure d'ébullition, la substance paraissait complétement attaquée, et le résidu insoluble se déposait avec une grande facilité. J'ai séparé la liqueur du résidu, et j'ai évaporé; à mesure que le liquide se réduisait, j'ai remarqué qu'il se reformait à la surface des petites paillettes brillantes devenues assez abondantes quand la liqueur a été complétement évaporée; examinées à la loupe, ces paillettes avaient la forme du gypse, ce qui m'a indiqué que la substance contenait du sulfate de chaux. J'ai alors repris par l'eau, et j'ai séparé d'une part de la silice, et une nouvelle liqueur dans laquelle j'ai obtenu successivement :

0,126 de sulfate de baryte correspondant à 0,0434 d'acide sulfurique,
0,0125 d'alumine,
0,1105 de carbonate de chaux contenant 0,0623 de chaux.

Le premier résidu pouvant contenir de la silice gélatineuse, je l'ai fait bouillir avec de la potasse caustique, et j'ai recueilli effectivement par ce procédé une certaine quantité de silice qui réunie à celle obtenue précédemment a donné un total de silice de 0,0505.

Quelques essais m'ayant appris que la dréelite contient une quantité très notable de sulfate de baryte, j'ai traité le résidu par du carbonate de potasse pur, et j'ai transformé le sulfate de baryte en carbonate de baryte, tandis qu'il s'est formé du sulfate de potasse. La quantité de baryte produite par le sulfate de potasse, et celle

résultante du carbonate de baryte ayant présenté des différences notables, je croyais le sulfate de baryte mélangé d'une autre substance; mais la seconde analyse m'a prouvé que cette différence provenait de ce que la potasse caustique que j'avais employée pour dissoudre la silice contenait une petite quantité de carbonate qui avait décomposé une certaine portion du sulfate de baryte formant le résidu. J'ai obtenu dans cette opération 0,3210 de sulfate de baryte.

J'ai annoncé que dans la seconde analyse j'ai dissous la dréelite réduite en poudre sans l'avoir calcinée; j'ai fait cette opération à froid; circonstance qui m'a permis d'observer une légère effervescence due à de l'acide carbonique qui s'est dégagé. La substance contient donc un peu de carbonate de chaux, et peut-être un peu de carbonate de baryte; il aurait été intéressant de chercher à séparer ces deux carbonates; mais je n'avais plus de substance à ma disposition pour faire cet essai. Je transcris en regard les résultats des deux analyses.

	Ire analyse sur 0,520.	IIe analyse sur 0,265.	Résultat en 100 d'après la Ire analyse.
Silice.....	0,0505	0,0410	9,712
Alumine.....	0,0125		2,404
Chaux.....	0,0623	0,0320	11,980
Acide sulfurique	0,0434	0,0208	8,346
Sulfate de baryte....	0,3210	0,1705	61,731
Eau.....	0,0120	»	2,308
Perte et acide carbon.	0,0183	0,0017	3,519
	0,5200	0,2650	100,000

Les résultats de ces deux analyses coïncident assez exactement, à l'exception de la silice qui est plus abondante dans la seconde; il est probable que cette différence

tient à un défaut de lavage. L'effervescence que l'on a remarquée dans la seconde analyse et la présence de l'acide sulfurique dans la liqueur muriatique, indiquent que la substance contient à la fois du carbonate et du sulfate de chaux. En supposant que toute la perte que présente l'analyse soit due à de l'acide carbonique, et en recomposant le sulfate de chaux et le carbonate de chaux, l'analyse devient :

Sulfate de baryte.....	61,731	4,23	2
Sulfate de chaux	14,274	1,66	1
Chaux en excès.....	1,521	0,43	
Carbonate de chaux...	8,050	1,27	
Silice	9,712		
Alumine.....	2,404		
Eau.....	2,308		
	100,000		

Les cristaux de dréelite sont implantés sur une roche d'arkose, qui contient des parties nombreuses d'une substance blanche analogue à l'haloysite : le mélange intime de ce silicate me fait présumer que malgré tout le soin que j'ai apporté au triage des cristaux, il en adhérait quelques parties à leur surface; la silice, l'alumine et l'eau seraient, dans ce cas, étrangères au minéral analysé. Je ferai remarquer en outre, qu'après avoir recomposé le sulfate et le carbonate de chaux, il reste encore une certaine quantité de chaux en excès : on peut supposer ~~ou que cette chaux appartient au~~ silicate mélangé, ou bien qu'elle provient d'une certaine quantité de sulfate de chaux qui a été décomposé par du carbonate de baryte dont je ne peux que soupçonner l'existence; cette dernière hypothèse me paraît la plus vraisemblable

et la dréelite contiendrait donc à la fois un carbonate et un sulfate double de baryte et de chaux. Si la proportion d'oxigène de la baryte et de la chaux était dans le rapport de 2 : 1, ce qui n'est pas tout à fait exact, on pourrait la considérer comme une espèce de baryto-calcite à deux acides.

La grande proportion de sulfate de baryte et l'incertitude de la composition atomique de cette substance, pourraient peut-être faire soupçonner que cette substance doit être considérée comme une variété particulière de sulfate de baryte; mais cette supposition est inadmissible, et il est certain que la dréelite doit être regardée comme un minéral particulier, les formes cristallines de ces deux substances étant incompatibles.

En effet, le système cristallin de la baryte sulfatée est un octaèdre à base rhomboïdale, dont l'angle est de 125; cette forme primitive correspond à un prisme rhomboïdal droit sous l'angle de 101° 42′, et tous les cristaux secondaires de la baryte sulfatée portent l'empreinte de la perpendicularité de la base sur les faces verticales du prisme. Dans la dréelite, il est certain qu'il n'existe pas d'angle droit, et si par la suite on trouvait des cristaux avec des modifications qui apprissent que la forme de ce minéral n'est pas un rhomboèdre, ainsi que je l'ai indiqué, elle serait alors certainement un prisme rhomboïdal oblique.

J'ai donné le nom de dréelite à ce nouveau minéral pour rappeler que c'est à M. de Drée que nous en devons la découverte; tous les minéralogistes applaudiront à ce faible hommage rendu à un savant qui permet avec tant de bienveillance aux personnes qui s'occupent de sciences d'étudier sa riche collection.

Aperçu de la Richesse minérale de l'empire russe;

D'après plusieurs notes de M. Teploff, officier des mines de Russie.

Cet aperçu statistique, emprunté à l'un des articles de la correspondance de l'Académie, nous a paru devoir être conservé dans nos *Annales*.

« Le tableau placé à la fin de cette note indique les quantités (1) d'or, de platine, d'argent aurifère, de cuivre, de plomb, de fonte, de sel, de houille et de naphte, extraites en Russie dans les années 1830, 1831, 1832, 1833 et 1834. A défaut de renseignemens plus précis, on ne lira pas sans intérêt quelques détails sur la manière dont ces richesses se trouvent réparties entre les diverses contrées de l'empire.

« *Or.* — L'or se trouve au Caucase, dans la Daourie, dans l'Altaï, et principalement dans l'Oural, qui fournit la presque totalité de ce métal précieux. L'or de l'Oural provient soit des mines situées aux environs d'Ekatherinbourg, où l'on connaît dans le schiste talqueux plus de 150 filons, soit des alluvions aurifères généralement répandues sur la pente orientale de cette chaîne, dans une étendue qui n'a pas moins de 5 à 7 lieues de large et 250 de long. Des circonstances locales

---

(1) Les nombres donnés en mesures russes ont été réduits en kilogrammes au moyen des relations suivantes :

1 pud. . . . . = 16k,3592
1 livre = $\frac{1}{40}$ pud. . . . . = 0 ,40898
1 solotnik = $\frac{1}{96}$ livre. . . . . = 0 ,00426

très favorables rendent l'exploitation de ces alluvions facile et peu coûteuse.

« *Platine.* — Le platine y accompagne souvent l'or; mais il existe aussi des alluvions où le platine se trouve en abondance, à l'exclusion presque complète de l'or.

Argent.— L'argent se trouve au Caucase, dans les montagnes isolées qui dominent les steppes sablonneuses des Kirghiz; dans la Daourie, et principalement dans l'Altaï, où le métal produit, toujours aurifère, forme les $\frac{5}{6}$ de l'argent extrait dans tout l'empire (1).

« *Cuivre.* — Le cuivre provient du Caucase, des montagnes situées au milieu des steppes des Kirghiz, de l'Altaï et de l'Oural.

« *Plomb.* — On trouve du plomb au Caucase, dans les montagnes des steppes des Kirghiz et dans l'Altaï.

« *Fer.* — Le fer (2) est exploité au Caucase, dans les départemens qui environnent celui de Moscou, dans les provinces méridionales de la Russie, et principalement dans l'Oural, où l'on trouve des montagnes presque entièrement composées de minerai magnétique. Celle qu'on nomme *Grâce-de-Dieu* fournit annuellement, depuis un siècle, 11360000 kilogrammes de minerai, dont la richesse est, moyennement, de 57 p. 100, et atteint souvent 70 p. 100.

« *Zinc.* — Le Caucase, les montagnes des steppes des Kirghiz, produisent une certaine quantité de zinc.

---

(1) L'or et l'argent extraits dans ces diverses localités sont réunis dans les villes principales voisines des centres d'exploitation, et transportés chaque hiver à la monnaie de Saint-Pétersbourg où ils subissent l'opération du départ par l'acide sulfurique.

(2) Rendu à Saint-Pétersbourg, le fer coûte 34 fr. les 100 kilogr.

Étain, mercure. — L'étain et le mercure ont été découverts en Daourie.

« *Sel.* — Le sel s'extrait en abondance des steppes des Kirghiz. Les régions transcaucasiennes renferment aussi d'importantes exploitations de cette substance.

« *Houille.* — La faible quantité de houille exploitée maintenant, provient des provinces méridionales de la Russie.

« *Naphte.* — Le naphte est fourni par le Caucase.

« *Alun, soufre.* — Le Caucase, les départemens environnant celui de Moscou produisent de l'alun et du soufre.

« Les gisemens les plus riches, ou plutôt les exploitations les plus actives, sont situées, dans l'ordre de leur importance, dans l'Oural, dans l'Altaï et dans la chaîne de la Daourie. Le nombre des ouvriers employés aux mines et aux usines surpasse 120000. Ils forment une classe particulière, recevant du gouvernement solde et provisions, et ayant en outre la jouissance de terres, de prairies et de forêts. Le travail est proportionné à l'âge et à la force des ouvriers; il ne leur est imposé que pour 220 jours par an; les 140 autres leur appartiennent, ils en disposent à leur gré. Les ouvriers restent ainsi attachés au service des mines le même temps que les soldats au service militaire; ce temps est de 30 années, et par conséquent assez long pour leur donner l'habitude de ce genre de travail et le désir d'y consacrer le reste de leur vie.

« *Diverses substances précieuses.* — Nous ajouterons que les montagnes de la Finlande, qui renferment des minéraux intéressans pour la science, fournissent aussi

de superbes granites, employés aux monumens de la capitale ; la Daourie donne des pierres précieuses ; l'Oural fournit aussi des jaspes, des marbres et des gemmes, telles que le zircon, l'émeraude et la topaze : on y a même découvert, dans ces derniers temps, de riches gisemens de diamans. »

Tableau du produit des mines de Russie pendant les années 1830, 1831, 1832, 1834.

UBSTANCES EXTRAITES.	1830.	1831.	1832.	1833.	1834.
	kil.	kil.	kil.	kil	kil.
. . . . .	6260	6582	6916	6706	6626
ine.	1742	1767	1907	1907	1695
gent aurif. .	20974	21503	21454	20552	20666
ivre.	3860696	3904543	3620201	3387252 (3)	(4)
mb.	693478	792935	688351	716500	(4)
nte.	182721274	180043730	162480224	159113372 (3)	(4)
(1).	34224089 3	232821358 (2)	372776283	491862299	(4)
uille.	7863642	9774998	6596034	8227528	(4)
phte.	4253000	4253000	4253000	4253000	(4)

(1) Le sel exploité dans les contrées transcaucasiennes ne figure point dans tableau.

(2) L'exploitation du sel a dû être réduite en 1831, pour achever d'écouler produits des années précédentes.

(3) La diminution qu'on remarque en 1832 et 1833 sur la production en ivre et en fonte, provient de ce que les ouvriers qui se livrent ordinaire-nt à l'exploitation de ces métaux, ont été employés à d'autres travaux.

(4) Lorsque cette note a été rédigée, on ne connaissait pas encore les oduits relatifs à ces substances pour l'année 1834.

JOURS.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.	DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
1	757,95	+16,4		757,65	+21,2		757,44	+22,0		759,17	+16,2		+11,0	+22,6	Quelques nuages.	N. E. faible.
2	761,14	+17,0		760,53	+20,8		759,62	+21,9		759,70	+16,8		+11,4	+22,5	Lég. nuages à l'horizon.	E. fore. moy
3	758,04	+17,2		757 08	+23,8		756 05	+26,5		755.22	+20,6		+11,5	+26,8	Lég. nuages à l'horizon.	E. faible.
4	753,46	+22,6		752,84	+25,6		752,61	+26,2		751,87	+13,6		+17,0	+29,2	Nuageux.	S. faible.
5	753,39	+19,0		753,43	+22,8		755,74	+23,8		756,35	+19,7		+16,8	+25,8	Très nuageux	O. faib.
6	758,64	+19,7		758,28	+22,0		757 73	+23,1		757,80	+18,0		+14.8	+23,5	Nuageux.	N. E. faib.
7	756,75	+18,6		755,72	+20,5		754,52	+21,8		753,98	+17,3		+14.0	+22,4	Couvert,	N E. f. moy.
8	751,32	+17,7		750,55	+19,7		748.94	+19,6		747,88	+15,6		+13,0	+21.2	Couvert.	O. S. O. faib.
9	750,70	+14,2		751,15	+16,0		751,28	+15,6		752,07	+10,8		+ 9,8	+16,8	Nuageux.	O. fort.
10	750,54	+13,2		748,43	+16,2		746,44	+17,6		746,16	+13,8		+ 9,6	+18.4	Couvert.	S. fore. moy.
11	748,99	+12,5		749,31	+15,5		750,05	+15,6		751,99	+11,0		+ 8,0	+15,6	Nuageux.	O. fort.
12	745,95	+11,1		744,13	+12,7		743.49	+14,2		745,49	+11,0		+ 8,6	+14,6	Pluie continuelle.	S. très fort.
13	746,87	+12,9		747.09	+17,0		748,08	+15,0		751,65	+13,0		+ 9,5	+17,5	Nuageux.	O. S. O f. mo.
14	755 71	+15,2		756,30	+19,0		757,12.	+17,8		758,39	+15,2		+ 9,5	+19,0	Très nuageux.	O. faib.
15	757,57	+15,2		756,27	+20,6		755,95	+21,4		753,09	+16,4		+14,0	+22,0	Nuageux.	S. fore moy.
16	751,77	+14,8		751,57	+15,4		751,41	+14,2		752,12	+12,4		+12,4	+16,5	Couvert, pluie.	O. N O. faib.
17	752,81	+12,4		752,08	+18,0		751,67	+14,8		752,33	+10,4		+ 8,2	+18,6	Nuageux.	S O. faib.
18	753,75	+13,0		754,04	+15,7		753,39	+16,9		752,95	+14,0		+ 6,8	+17,6	Nuageux.	S. faib.
19	750,49	+17,2		750,74	+23,0		751,10	+18,8		750,95	+13,6		+13,5	+22,0	Couvert par intervalle.	S. fort.
20	751,21	+15,6		751,72	+20,4		752,55	+20,0		755,38	+16,0		+15,0	+20,8	Couvert par intervalle.	S. O. for. m.
21	754,11	+17,8		752,46	+22,8		751.62	+24,2		752,53	+18,6		+12,8	+24,0	Nuageux	S. E. for. m.
22	749,82	+19,8		748,95	+23,6		748,19	+25,0		750,09	+16,3		+13,6	+25,8	Nuages clairs.	S. fore. moy.
23	752,98	+17,0		752 92	+21,6		752,01	+22,5		752,28	+12,4		+13.6	+23,7	Très nuageux.	S. fore. moy.
24	753,91	+17,2		753,59	+24,0		753,00	+23,6		754,77	+15,6		+13,0	+24 8	Nuageux.	S. E faib.
25	766,12	+15,7		755,56	+18,3		754,76	+18,8		753.14	+16,0		+13,0	+19,4	Très nuageux.	N. E. faib.
26	751,48	+15,8		750,29	+17,8		748.86	+18,6		748,09	+13,6		+13.4	+19,7	Nuageux.	O. faib.
27	745,87	+14,4		745,32	+14,4		745,80	+16,0		746,81	+11,6		+11,6	+16.0	Couvert.	O. faib.
28	747,33	+14,0		747,89	+15,2		749.28	+16,0		752,30	+ 8,2		+ 8,0	+16,8	Nuageux.	O. S. O. f. m.
29	753,14	+10,8		752,07	+15,9		750,60	+16,0		747,09	+12.0		+ 5,2	+17,0	Nuageux.	S. fore. moy.
30	740,65	+16,8		739,56	+20,0		742,95	+13,5		737,90	+14,0		+11,0	+20,1	Couvert.	S. E. fore. m.
1	755,18	+16,6		754.57	+21,2		753.85	+21,8		754,02	+16,8		+12,9	+22.7	Moyennes du 1 au 10.	Pluie, en cent.
2	751,61	+14,0		751.32	+17,6		751,29	+16.7		752,23	+13,8		+10,5	+18,4	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 9,673
3	750,54	+16,0		749.90	+19,4		749,66	+21,6		749,50	+14,4		+11,5	+20,6	Moyennes du 21 au 30.	Terrasse 9,376
	752,44	+15,4		751,93	+19,4		751,60	+20,0		751,91	+25,0		+11,6	+20,6	Moyennes du mois + 16,1.	

Mémoire sur l'État moléculaire des Corps composés, et Exposition d'une nouvelle Théorie moléculaire servant d'introduction à des recherches expérimentales sur plusieurs composés chimiques;

Par J. Persoz.

Parmi les idées qui occupent maintenant les physiciens et les chimistes, il en est une qui domine toutes les autres, c'est celle des atomes, considérés sous le point de vue physique et chimique. Cela se conçoit quand on voit, d'une part, de nombreux travaux faits sur ce sujet, dévoiler journellement les lois mathématiques auxquelles les corps sont soumis dans leur contact ou leurs combinaisons; et, de l'autre, des relations intimes exister entre plusieurs propriétés physiques des corps, et leur composition atomique. Si à ces considérations nous rattachons encore les brillantes découvertes auxquelles on est parvenu par la théorie atomique, nous ne verrons rien que de naturel dans cette pensée dominante des physiciens et des chimistes. Mais ce qui doit nous surprendre, c'est de voir que l'existence des atomes une fois admise, on ne se soit point encore fixé sur les bases fondamentales de cette théorie. Remarquons en effet que, pour les uns, la théorie atomique n'est autre chose que la théorie des volumes, les corps étant tous supposés à l'état de fluides élastiques; que,

pour d'autres, qui mettent de côté toute espèce de considération, l'atome n'est que la quantité pondérable d'un corps solide, déterminée dans le rapport des combinaisons qu'il peut produire avec la quantité d'un corps prise pour unité; que, pour d'autres enfin, il existe simultanément une théorie des volumes, où les corps étant représentés à l'état gazeux, leurs poids atomiques sont en raison de leur densité; et une théorie, dite corpusculaire (pour la distinguer de celle des volumes), où les corps sont représentés à l'état solide.

Il semble difficile de poser les bases de cette distinction, et il ne l'est pas moins d'accorder la préférence à l'une ou l'autre de ces théories, dans l'état actuel des choses. M. Berzélius établit pourtant cette division, et s'exprime ainsi en parlant de la théorie des volumes, page 27, nouvelle édition de la théorie des proportions: « Je l'appellerai théorie des volumes, pour la distin-« guer de la théorie corpusculaire, où les corps sont « représentés à l'état d'atomes solides. » Et plus loin (1) il ajoute: « Bien qu'il paraisse au premier abord que la « théorie des volumes doive être plus facile à prouver « par des faits, ils sont cependant si rares que d'un très « petit nombre l'on est obligé d'inférer tous les autres. » Cependant auparavant, page 9 du même volume, M. Berzélius, après avoir cité le Mémoire de M. Gay-Lussac, sur les combinaisons gazeuses, dit: « Si l'on « substitue le nom d'atome à celui de volume, et qu'on « se figure les corps à l'état solide au lieu d'être à l'état

(1) Page 28.

« gazeux, on trouve dans la découverte de M. Gay-
« Lussac une des preuves les plus directes en faveur de
« l'hypothèse de Dalton. »

Il ne m'appartient pas de me prononcer maintenant sur ces points contestés, et je ne me permettrai pas non plus de venir retracer l'histoire et les progrès de la théorie atomique, quand le savant qui en est le créateur vient récemment de publier un Traité sur cette matière, dans lequel toutes les nouvelles découvertes sont consignées et discutées. Je me bornerai seulement à examiner la théorie atomique dans ses points fondamentaux, et je chercherai par un examen scrupuleux à voir si elle n'est point attaquable dans ses principes, lorsqu'on met en comparaison les propriétés fondamentales des corps; et, s'il n'est pas possible d'établir des rapprochemens capables de modifier la théorie atomique, telle qu'elle est enseignée actuellement.

Ce travail sera divisé en deux parties : dans la première, je passerai en revue les principaux points de la théorie atomique, en faisant ressortir les objections qu'on peut y faire; et dans la seconde, je chercherai à démontrer les rapports simples qui existent pour tous les corps, dans les combinaisons qu'ils peuvent produire, après quoi j'essayerai d'établir une théorie qui explique mieux la généralité des faits.

Théorie atomique. — Il est incontestable que les corps se combinent dans un rapport défini et pondérable. Les nombres exprimant les rapports qui existent entre les quantités de deux corps qui se combinent seront les poids relatifs des atomes supposés à l'état solide, tandis que, considérés à l'état gazeux, ces poids pourront être multipliés

ou divisés par un nombre entier. Les expériences de MM. Dulong et Petit, sur la chaleur spécifique des corps, ont donné beaucoup de valeur aux nombres exprimant le poids relatif des atomes solides. Cependant M. Avogadro a, par des expériences, fait remarquer que pour que la loi de MM. Dulong et Petit, sur la chaleur spécifique des corps, pût être applicable à tous les cas, le coefficient 0,375 devait être divisé par deux, par conséquent égal à 0,1875, et qu'alors les nombres exprimant les poids atomiques devenaient de moitié plus petits que ceux généralement adoptés.

Combinaisons multiples. — Un autre point essentiel de la théorie atomique, est que si deux corps se combinent en plusieurs proportions, le nombre qui représente la quantité de l'un des deux sera constant dans tous les composés, et, au contraire, le nombre exprimant la quantité de l'autre corps sera un multiple par un nombre entier de la quantité de ce même corps qui se trouvait dans le premier composé. En un mot, si deux corps A, B, se combinent en plusieurs proportions, les composés pourront être représentés par $A+B$, $A+B^2$, $A+B^3$; etc.

M. Berzélius, en comparant les résultats obtenus par l'analyse de tous les composés, a été conduit à admettre que les combinaisons de tous les corps pouvaient se rapporter aux deux séries d'oxidation du soufre et du nitrogène, qui sont les suivantes :

$2R+O$, $R+O$, $2R+3O$, $2R+5O$, et $2R+7O$.

R = at. nitrogène, O = at. oxigène.

$R+O$, $R+2O$, $R+3O$.

R = 1 at. soufre, O = 1 at. oxigène.

Néanmoins il ajoute, que rien ne prouve que ces deux séries d'oxidation existent dans la nature, et il regarde même comme probable, que les membres qui manquent dans la série du soufre pour la rendre égale à celle du nitrogène, seront découverts par la suite.

Ce principe des combinaisons multiples est-il à l'abri de toute objection, et résistera-t-il à l'examen qu'on peut faire des conséquences auxquelles il conduit? C'est ce que nous allons voir.

En tant que cette loi ne s'applique qu'à constater que 100 grammes de soufre se combinent avec 50 gr., 100 gr., 125 gr. et 150 gr. d'oxigène, pour produire toutes les combinaisons du soufre avec ce corps, ce principe est à l'abri de toutes les objections, et vouloir lui en faire, serait contester les travaux analytiques des hommes dont les efforts ont le plus contribué à l'avancement de la science; mais lorsqu'il doit servir à exprimer l'arrangement que les atomes élémentaires prennent en se combinant, qu'il leur assigne une série de composés auxquels ils doivent satisfaire, ce principe des combinaisons multiples nous semble inadmissible, parce qu'il est insuffisant pour l'explication des propriétés physiques et chimiques des corps les plus essentielles, et nous le trouvons funeste pour la science, en ce qu'il conduit nécessairement à mettre des bornes à une science comme la chimie, qui ne peut et ne doit point avoir de limites, et en ce qu'il conduit encore à établir une distinction tranchée de la matière inorganique et celle d'origine organique.

Si, comme on l'avance, les composés du soufre résultent de l'union :

1° de 1 at. soufre + 1 at. oxigène,
1 at. soufre + 2 at. oxigène,
2 at. soufre + 5 at. oxigène,
1 at. soufre + 3 at. oxigène.

Je demanderai comment on pourra prévoir les altérations que tous ces composés éprouveront dans des circonstances données, et surtout comment il sera possible d'expliquer la différence que l'on observe dans la capacité de saturation de l'acide hyposulfurique, puisque cet acide, pour la même quantité de soufre, sature la moitié moins de base que les autres acides du soufre. La capacité de saturation des corps est, parmi les propriétés chimiques, une des plus essentielles. Quand même la science ne devrait à M. Berzélius que son observation sur l'importance de cette capacité de saturation, ce serait pour les chimistes un des plus grands sujets de reconnaissance.

M. Berzélius dit, page 25 de son ouvrage sur les proportions : « Que la découverte de l'isomorphisme est une « des plus belles et des plus riches en conséquences que « nous offre la chimie moderne. »

Les nombreuses observations de M. Mitscherlich tendent à généraliser la loi suivante : *Qu'un même nombre d'atomes, assemblés de la même manière, produit la même forme cristalline, quelle que soit la différence des élémens.*

Par conséquent dans les exemples suivans :

$$P + 2O\frac{4}{5},\ As + 2O\frac{1}{2},\ Cr + 3O,\ S + 3O,\ 2Al + 3O,\ 2Cr + 3O,$$

les acides phosphorique et arsénique seront isomorphes, parce qu'ils ont la même composition, et, par la même raison, l'acide chromique sera isomorphe avec l'acide sulfurique, comme aussi l'alumine le sera avec l'oxide chromique. Mais, ceci admis, comment expliquer la cause qui fait que des corps qui ont une composition différente cristallisent cependant de la même manière, et d'où vient au contraire que d'autres, qui ont la même composition, cristallisent sous deux formes opposées.

Certainement il n'y a pas d'analogie de composition entre l'arragonite et le sulfate de baryte, puisque le premier sel a pour composition $Ca\,O + CO^2$, tandis que le dernier est formé de $Ba\,O + SO^3$; et cependant il y a identité de formes (1). Les deux bases ayant la même composition doivent être isomorphes, mais les deux acides ne peuvent l'être, puisque leur composition est différente; s'ils le sont, comme l'indiquent leurs composés salins, la théorie actuelle est insuffisante pour expliquer cette anomalie, qui pourrait bien n'être qu'apparente; c'est ce que nous verrons plus loin.

Quand on fait cristalliser le nitrate plombique ($N^2 O^5 + Pb\,O$) en présence du nitrate plombique ($N^2 O^3 + Pb\,O$), la forme du premier n'est point changée; donc ces deux sels sont isomorphes, quoique ayant une compotition différente: on ne peut méconnaître l'analogie de forme du borax $Bo\,O^3 + Na\,O + 10\,H^2\,O$, et du carbonate de soude $C\,O^2 + Na\,O + 10\,H^2\,O$, du borax octaédrique $Bo\,O^3 + Na\,O + 5\,H^1\,O$, et du car-

(1) Cette observation est due à M. Kobel. M. Voltz qui nous l'a communiquée a eu l'occasion de la vérifier.

bonate de soude octaédrique $C^2\ O^2 + Na\ O + 5\ H^2\ O$, cependant, comme dans les exemples précédens, nous avons encore une différence dans leur composition. Ces cas d'isomorphisme sont plus nombreux, je crois, qu'on ne le suppose, et c'est probablement ce qui fait que l'on trouve dans la nature beaucoup de sels qui cristallisent avec d'autres, quoique leur composition ne soit pas pareille. Il est probable que, s'il nous était possible d'obtenir tous les sels anhydres et cristallisés, nous ferions encore de plus grands rapprochemens quant à leur forme; mais ils ne peuvent avoir lieu quand l'eau en est une partie constituante, car alors ses proportions venant à varier, la forme du sel se trouve considérablement changée.

J'ai avancé que le principe des combinaisons multiples, appliqué comme on le fait, était nuisible à la science, en ce qu'il semble lui poser des limites. Ainsi de ce fait, que l'on assigne à tous les corps qui s'unissent, un mode de combinaison correspondant à l'une ou l'autre des deux séries d'oxidation indiquées, il résulte qu'on borne naturellement ses prévisions en traçant un cercle hors duquel nous ne pouvons plus rien entrevoir, à moins qu'on ne découvre de nouveaux corps élémentaires, ou des composés plus compliqués que ceux que nous connaissons.

Certes, jusqu'à présent, il a été beau et utile de pouvoir, comme on l'a fait, calculer à l'avance la composition de plusieurs corps dont l'existence n'était que prévue; mais maintenant que tout est calculé en vertu de ce principe dans la chimie inorganique, n'y aurait-il pas moyen de le conserver, en agrandissant à l'infini le cercle de nos prévisions, qui se trouve actuellemen

circonscrit dans des limites étroites, par les conséquences trop forcées du principe des combinaisons multiples.

Tandis que nous voyons un grand nombre d'élémens concourir à la formation des êtres inorganiques, nous ne trouvons pour principe constituant des innombrables produits du règne organique, que 2, 3 et 4 corps qui, réunis dans des proportions diverses, ou dans les mêmes proportions, mais assemblées différemment, constituent tous les corps de cette espèce que nous connaissons.

Est-il possible de faire rentrer tous ces derniers composés, dans les cas de combinaisons multiples, par l'application de cette loi, telle qu'elle est définie? Je ne le crois pas. Or, si le principe des combinaisons multiples, tel qu'il est admis, était vrai, il serait applicable aux combinaisons organiques, comme il l'est aux inorganiques. Si donc il ne s'y applique point, il est faux, ou si le contraire a lieu, qu'il soit vrai enfin pour les composés inorganiques, il en résulterait que les produits d'origine organique seraient soumis à des lois différentes, et que la matière qui les compose ne serait plus régie par les mêmes forces.

Quand nous considérons les corps organisés, nous ne pouvons nous refuser à admettre une différence dans la force qui les régit, et celle qui préside aux combinaisons chimiques. Mais lorsque nous examinons les composés d'origine organique soustraits à l'action de l'organisation, nous ne trouvons plus que de la matière assemblée, selon nous, en vertu de la même force que celle qui réunit les autres corps. Il n'y a que le seul fait

des conditions qui ont présidé à la formation de ces composés et des forces faibles, mais nombreuses, mises en jeu, qui aient pu, je crois, favoriser l'accomplissement de produits si variés, au moyen seulement de 3 à 4 corps.

Les acides organiques n'ont-ils pas, comme les acides inorganiques, une capacité de saturation bien établie; ne forment-ils pas aussi des sels bien définis et soumis aux mêmes lois que celles que nous observons dans les sels inorganiques; n'en est-il pas de même pour les bases salifiables?

D'après ces faits, il nous semble impossible de méconnaître l'analogie qui existe entre tous ces êtres, quoique ceux d'origine organique aient une composition plus complexe en apparence.

Un autre principe de la théorie atomique, non moins attaquable que le précédent, est le suivant : si un composé binaire quelconque, et d'un certain ordre, se combine avec un autre corps, ce dernier sera un composé binaire du même ordre que le premier; et de plus on a fait remarquer que si le même élément électro-négatif était commun aux deux composés, la quantité existant dans l'un était toujours un multiple de celle qui se trouvait dans l'autre. Ce principe devrait donc être repoussé par ce seul fait que nous avons un composé de nitrogène et de carbone (le cyanogène), qui se comporte dans ses combinaisons comme le ferait un corps simple, puisqu'il se combine aux métalloïdes et aux métaux. Beaucoup d'autres corps sont encore dans ce cas.

Le gaz sulfureux se combine directement à certains métaux, et les composés qui en résultent peuvent à leur

tour se combiner entre eux, comme le feraient les cyanures correspondans. Dès lors il n'y a aucune raison pour ne pas admettre l'existence de composés analogues; je dirai, au contraire, qu'il y a de puissans motifs d'en prévoir d'autres, et que ce n'est qu'en cherchant, par des expériences, à constater leur existence dans les deux règnes, qu'on établira les rapports les plus intimes entre les corps organiques et inorganiques.

Loi des équivalens. — Si un corps élémentaire A, étant pris pour unité, est combiné successivement aux différens corps élémentaires B, C, D, E, F, etc., de manière à former les premiers composés possibles, on trouve que pour A, dont la quantité égale 1, il faut une quantité des autres corps, représentée par b, c, d, e, f, et que ces nombres proportionnels à A le sont entre eux, c'est-à-dire que pour former un composé C, D, il faudra les quantités c, d. Lorsque nous examinons les corps élémentaires, nous n'avons d'autre remarque à faire au sujet de cette loi, que sur les nombres exprimant l'équivalent des corps gazeux, nombres qui correspondent quelquefois à des volumes différens. Mais lorsque nous étudions les rapports qui existent entre les corps binaires du premier ordre, unis ensemble de manière à former les sels, nous trouvons que les nombres proportionnels de l'acide et de la base représentent des quantités d'oxigène qui sont toujours en rapport entre elles, et que l'oxigène paraît être constant dans les bases salifiables, tandis que les quantités varient dans les acides.

Les exemples suivans viennent à l'appui de cette observation :

Bases.		Acides.		Noms des sels.
Ka O	+	$S O^3$	=	sulfate potassique,
Ka O	+	$S^2 O^5$	=	hyposulfate potassique,
Ca O	+	$P O^{2\frac{1}{2}}$	=	phosphate cuivrique,
Ca O	+	$N^2 O^6$	=	nitrate calcique,
Hg O	+	$N^2 O^5$	=	nitrate mercurique,
Hg^2 *O*	+	$N^2 O^5$	=	nitrate mercureux,
Ba O	+	$S O^3$	=	sulfate barytique,
Ca O	+	$C O^2$	=	carbonate calcique,
Fe O	+	$C^2 O^3$	=	oxalate ferreux,
Mn O	+	$Cl^2 O^5$	=	chlorate manganeux,
Ka O	+	$Cl^2 O^7$	=	hyperchlorate potassique,
Ni O	+	$P^2 O$	=	biphosphate nicolique,
Ur O	+	$S O^3$	=	sulfate uraneux.

D'après cela, on peut se demander pourquoi la capacité de saturation d'un corps est diminuée dans de certains composés; comment des acides qui ont une composition toute différente peuvent s'échanger; et enfin, à quoi tient la capacité de saturation des acides et des bases? On peut répondre à la partie de cette dernière question, qui a trait aux bases salifiables, puisqu'il suffit de jeter un coup d'œil sur la composition des oxides renfermés dans le tableau précédent, pour être frappé par l'unité d'oxigène qui se trouve dans tous ces composés : on voit aussi que le métal y entrant pour un ou deux atomes, la quantité d'oxide nécessaire pour saturer un poids donné d'acide, sera toujours proportionnel au volume d'oxigène qu'il renferme. En conséquence, on peut établir que dans toutes les bases sans exception, la capacité de saturation est en raison de la

quantité d'oxigène ou de l'élément électro-négatif qu'elle renferme.

S'il nous a été facile d'expliquer le pouvoir de saturation des bases, en sera-t-il ainsi pour les acides? quel guide trouverons-nous dans la théorie atomique, telle qu'elle est conçue, qui puisse nous faire découvrir pourquoi des acides formés par des mêmes radicaux ou par des radicaux différens, ont une capacité de saturation qui ne sera pas plus en rapport avec le volume du radical qui les constitue, qu'avec le nombre d'atomes d'oxigène qu'il renferme? S'il est démontré que la capacité de saturation des bases est déterminée par le nombre de l'élément électro-négatif qu'elles contiennent, il nous semble évident que ce même élément doit encore déterminer la capacité de saturation des acides; c'est ce que nous espérons pouvoir mettre à l'abri de toute objection.

Dans l'état actuel des choses, je ne crois pas qu'il soit possible d'expliquer pourquoi des acides différens par leur composition peuvent cependant s'échanger mutuellement; car en invoquant même la loi de composition des sels formés par le même acide, et des bases diverses, ce ne serait point à notre avis résoudre la difficulté, puisqu'il resterait toujours à concilier ces faits avec les principes de l'isomorphisme, qui est une propriété moléculaire si importante, que la théorie atomique y a trouvé un grand appui, puisque, dans beaucoup de circonstances, on a pu s'en servir pour rectifier les poids atomiques de plusieurs corps; mais, comme nous avons déjà eu occasion de le faire remarquer précé-

demment, la théorie atomique consacre un assez grand nombre d'anomalies.

Si, d'après un ensemble de propriétés chimiques, il nous a été possible de rapprocher des corps analogues par leurs caractères, comment expliquerons-nous pourquoi, lorsqu'on a obtenu avec un certain corps une série de composés, on n'obtiendra pas toujours, avec un corps qui lui est analogue, la même série de composés correspondans? D'où vient, par exemple, qu'on n'a point encore obtenu le chloride arsénique, correspondant au chloride phosphoride? le phosphore et l'arsénic ont cependant la plus grande analogie. Pourquoi, en combinant le chlore au soufre, n'obtient-on que le chloride sulfureux, et non point le composé de chlore et de soufre correspondant à l'acide sulfurique? Comment se fait-il enfin qu'on n'obtient point de composés de nitrogène et de soufre, tandis que ce dernier se combine en plusieurs proportions avec l'oxigène.

Pour terminer cet examen de la théorie atomique, je pourrais encore soulever la question des phénomènes isomériques des corps, mais ce sujet sera mieux placé dans la seconde partie de ce mémoire, lorsque ces phénomènes découleront naturellement des principes que nous avons posés.

SECONDE PARTIE.

Considérations sur les propriétés des corps, et exposé de la théorie moléculaire.

Ayant passé en revue les principales objections que l'on pouvait faire à la théorie atomique, nous allons ex-

ser d'en présenter une qui embrasse mieux la généralité des faits, après toutefois avoir mis en présence les propriétés physiques et chimiques des corps, parce que de leur comparaison résultera quelques rapprochemens qui sont restés inaperçus.

Propriétés physiques — MM. Ampère, Dulong et Petit, ainsi que M. Mitscherlich, ont fait voir tout le parti que la chimie pouvait tirer de certaines propriétés physiques des corps bien établies. Les considérations de M. Ampère, surtout, sont propres à exciter notre surprise, je dirai même notre admiration, quand on se reporte à l'époque où il établit son système de classification des corps, système fondé principalement sur des propriétés physiques, mais tellement importantes, que douze ans à l'avance il a assigné à des métaux encore inconnus le rang qu'ils devaient occuper, et leurs principales propriétés.

L'état physique de certains corps composés, leur couleur, sont à notre avis d'une grande importance; des comparaisons nombreuses nous ayant démontré que la volatilité des chlorides à radicaux simples ou composés, était liée avec le pouvoir que possédaient ces mêmes radicaux, de former des acides lorsqu'ils se trouvaient en combinaison avec l'oxigène, ou d'autres corps électro-négatifs. Cette remarque, qui jusqu'à présent ne nous a offert aucune objection, nous a servi plus d'une fois, et pourra être utilement appliquée lorsqu'on découvrira un corps nouveau, car il suffira de former avec ce corps un chlorure par une des méthodes qui sont à notre disposition, et d'examiner s'il est volatil au dessous du point d'ébullition du mercure, pour en con-

clure que ce même radical en combinaison avec l'oxigène donnera un oxacide, et qu'on peut hardiment rechercher les combinaisons de cet acide avec les bases salifiables. Pour preuve de l'exactitude du fait, il suffit d'examiner le tableau suivant :

Chloride sulfureux	Tous ces chlorures sont volatils au dessous du point d'ébullition du mercure, et tous les radicaux en se combinant à l'oxigène donnent naissance à des acides puissans.
— sélénieux	
— brômique	
— iodique	
— nitreux	
— hydrique	
Chlorure carbonique	
Chloride silicique	
— borique	
— chrômique	
— antimonique	
— osmique	
— manganique	
— vanadique	
— tungstique	
— titanique	
— stannique	

La chimie organique offre des exemples de ce genre qui ne sont pas moins frappans.

On peut également faire des remarques sur la couleur des oxides, qui ne sont pas toujours sans intérêt; ainsi, de la nuance du protoxide, on peut conclure celle du peroxide et réciproquement.

Si l'oxide supérieur est blanc ou de couleur claire,

l'oxide inférieur sera bleu ou d'une couleur foncée ; si au contraire l'oxide supérieur est de couleur foncée, l'oxide inférieur sera blanc ou de couleur claire.

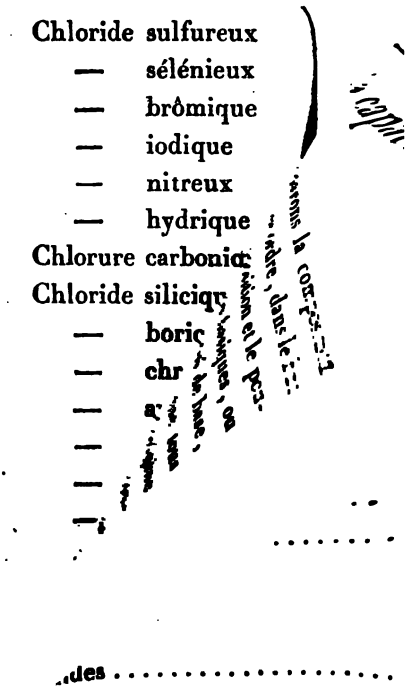
Ces observations font voir la relation qui existe entre la composition et les propriétés physiques des corps.

Propriétés chimiques — Parmi les propriétés chimiques, la composition et la capacité de saturation sont les plus essentielles.

Composition. — Si nous comparons la composition de tous les corps binaires du premier ordre, dans le but d'établir une relation entre cette composition et le pouvoir qu'ont ces composés d'être acides ou basiques, ou de ne pouvoir jouer ni le rôle d'acide, ni celui de base, nous trouvons pour les composés oxigénés, que tous ceux qui renferment des nombres impairs d'oxigène sont des bases salifiables ou des acides, et qu'au contraire, à deux ou trois exceptions près, qui selon nous ne sont qu'apparentes, tous les composés renfermant deux volumes ou quatre volumes d'oxigène, ne font jamais fonction d'acide et de base ; et nous verrons qu'ils ont besoin d'entrer dans de nouvelles combinaisons pour former des composés capables de concourir à la formation de sels. Le tableau suivant fera ressortir cette vérité.

Acide sulfurique.....	$S\,O^3$,
— sélénique.....	$Se\,O^3$,
— tellurique.....	$Te\,O^3$,
— chrômique.....	$Cr\,O^3$,
— molybdique.....	$Mo\,O^3$,

clure que ce même radical en combi
donnera un oxacide, et qu'on pe
cher les combinaisons de cet acide
fiables. Pour preuve de l'exactitu
d'examiner le tableau suivant :



Chloride sulfureux
— sélénieux
— brômique
— iodique
— nitreux
— hydrique
Chlorure carbonic
Chloride silicique
— boric
— chr
— a
—
—
—

...des .....

Il y a sans doute une cause qui
élémentaires se combinent avec l'c
tain rapport, pour produire des co
tiennent un nombre impair d'oxi
leur réunion, donner naissance à
second ordre, par conséquent à de

Acide manganique ..... $Mn\ O^4$,
— nitreux ..... $N^2\ O^3$,
— nitrique ..... $N^2\ O^5$,
— chloreux ..... $Cl^2\ O^3$,
— chlorique ..... $Cl^2\ O^5$,
— hyperchlorique ..... $Cl^2\ O^7$,
— iodique ..... $I^2\ O^5$,
— brômique ..... $Br^2\ O^5$,
— phosphorique ..... $P^2\ O^5$,
— phosphoreux ..... $P^2\ O^3$,
— arsénique ..... $As^2\ O^5$,
— arsénicux ..... $As^2\ O^3$,
Tous les oxides qui jouent le rôle de bases salifiables ..... $\begin{cases} R+O \\ 2R+3O \end{cases}$ $2R+3$

Dans les suivans, l'oxigène est representé par nombre pair :

Oxide nitrique ..... $N^2\ O^2$,
Vapeur nitreuse ..... $N^2\ O^4$,
Oxide chlorique ..... $Cl^2\ O^4$,
Oxide carbonique ..... $C^2\ O^2$,
Oxides ..... $\begin{cases} W\ O^2, \\ Mo\ O^2, \\ Mn\ O^2, \\ Pb\ O^2, \\ Cr\ O^2, \\ Vo\ O^2. \end{cases}$

Il y a sans doute une cause qui fait que les atom élémentaires se combinent avec l'oxigène, dans un c tain rapport, pour produire des composés qui, s'ils c tiennent un nombre impair d'oxigène, peuvent, l leur réunion, donner naissance à des composés d' second ordre, par conséquent à des sels. Nous trou

rons cette cause quand nous pourrons établir l'état moléculaire de ces composés.

Capacité de saturation. — La capacité de saturation d'un corps est-elle invariable, ou peut-elle subir des variations dépendantes du rôle que joue un corps dans une combinaison? En examinant la loi des combinaisons multiples, nous avons déjà eu l'occasion de faire remarquer que, dans les composés du soufre avec l'oxigène, un atome de soufre et deux atomes d'oxigène dans l'acide hyposulfurique, disparaissaient sans que nous ayons pu jusqu'à présent en pénétrer la cause. Un effet semblable a lieu dans les combinaisons du carbone et de l'oxigène, puisqu'un atome de carbone et un atome d'oxigène disparaissent dans l'acide oxalique.

En faisant entrer des corps en combinaison avec d'autres, nous trouverons que la capacité de saturation d'un certain nombre d'entre eux, varie suivant que dans un composé ils font fonction d'E — ou d'E+, et que même, elle variera à mesure qu'un corps sera en combinaison avec d'autres, qui seront plus ou moins électro-négatifs. En combinant les métalloïdes avec l'hydrogène et l'oxigène, on pourra vérifier ces observations; et nous allons présenter ces combinaisons, afin de pouvoir classer les corps en établissant leurs analogies.

L'oxigène, le soufre, le sélénium et le tellure, seront placés l'un à côté de l'autre, parce que, dans un volume représentant la capacité de saturation de leurs composés avec l'hydrogène, il se trouve le même nombre d'atomes élémentaires, et que s'ils produisent deux composés avec l'hydrogène, comme le fait l'oxigène, l'un de ces

composés correspondra à l'eau oxigénée par sa composition et par toutes ses propriétés.

L'oxigène étant pris pour unité, le volume représentant la capacité de saturation s'en déduit comme il suit:

Premier groupe.

l'eau . . . . . = 2 vol. = 2 vol. hydrogène + 1 vol. oxigène
l'hydrogène sulfuré = 2 vol. = 2 vol. hydrogène + 1 vol. soufre
l'hydrogène sélénié = 2 vol. = 2 vol. hydrogène + 1 vol. sélénium
l'hydrogène telluré = 2 vol. = 2 vol. hydrogène + 1 vol. tellure.

Eau oxigénée . . . . . = 2 vol. hydrogène + 2 vol. oxigène
Bisulfure d'hydrogène = 2 vol. hydrogène + 2 vol. soufre.

Les propriétés de ces deux corps se confondent, et on peut être assuré qu'il en sera de même des autres composés correspondans du sélénium et du tellure, lorsqu'ils auront été découverts.

L'analogie de ces corps se retrouve encore dans tous leurs composés binaires, soit avec les métalloïdes, soit avec les métaux.

Deuxième groupe. — Fluor, chlore, brôme, iode, cyanogène.

Le vol. représentant la capacité de saturation de

l'acide fluoride hydrique = 4 v. = 2 v. hydrog. + 2 v. fluor
— chloride hydrique = 4 v. = 2 v. hydrog. + 2 v. chlore
— bromide hydrique = 4 v. = 2 v. hydrog. + 2 v. brôme
— iodide hydrique = 4 v. = 2 v. hydrog. + 2 v. iode
— cyanide hydrique = 4 v. = 2 v. hydrog. + 2 v. cyanogène.

Les quatre premiers ont une analogie qui se manifeste dans tous les composés possibles. En combinaison avec l'oxigène, ces corps donnent naissance à des acides qui ont une même composition et des propriétés qui les rapprochent davantage.

$Cl\ O^3$,	$Cl^2\ O^5$,	$Cl^2\ O^7$,
$I^2\ O^3$,	$I^2\ O^5$,	$I^2\ O^7$,
Inconnu,	$Br^2\ O^5$,	inconnu.

Avec l'arsénic et le phosphore ils produisent des composés correspondans.

Le cyanogène présente des analogies avec le chlore, le fluore, le brôme et l'iode, sous le point de vue de sa combinaison avec l'hydrogène, et avec les métaux ; mais il en diffère par ses combinaisons avec l'oxigène (1), car ses composés avec ce dernier corps ne correspondent nullement à ceux qu'on obtient avec les quatre premiers.

Troisième groupe. — Arsénic, phosphore et nitrogène.

Le volume représentant la capacité de saturation de

l'hydrogène arsénié	= 4 vol. = 2 vol. *As* + 6 vol. hydrogène
l'hydrogène phosphoré	= 4 vol. = 2 vol. *P* + 6 vol. hydrogène
l'ammoniaque	= 4 vol. = 2 vol. *N* + 6 vol. hydrogène.

Malgré cette analogie de composition, ce groupe ne peut se maintenir lorsqu'on le soumet à d'autres comparaisons. L'ammoniaque, par exemple, est une base salifiable puissante qu'on peut combiner à tous les acides, tandis que des deux autres composés il n'y a que l'hydrogène phosphoré qui ait pu être mis en combinaison avec un hydracide : mais ce qui différencie surtout le nitrogène du phosphore et de l'arsénic, c'est

(1) M. Ballard vient de découvrir un acide du chlore et de l'oxigène = $Cl^2\ O$, qui rapprocherait beaucoup le premier du cyanogène.

que, en combinaison avec l'oxigène dans les composés suivans,

$$\left.\begin{matrix} P^2 + O^5 \\ As^2 + O^5 \\ P^2 + O^3 \\ As^2 + O^3 \end{matrix}\right\}$$ saturent une quantité de base représentée par $2R + 2O$, tandis que

$$\left.\begin{matrix} N^2 + O^5 \\ N^2 + O^3 \end{matrix}\right\}$$ ne saturent qu'une quantité de base exprimée par $R + O$.

En conséquence, dans les acides du nitrogène, 1 atome de radical et $1\frac{1}{2}$ ou $2\frac{1}{2}$ at. d'oxigène figurent en pure perte, quant au pouvoir de saturation.

Quatrième groupe. — Carbone, bore et silicium.

De ces trois métalloïdes, on ne connaît encore que les combinaisons du charbon avec l'hydrogène; les autres n'ont point encore été obtenus.

Le volume représentant la capacité de saturation de

l'hydrogène protocarboné $= 4$ vol. $= 8H + 2C$
l'hydrogène bicarboné $= 4$ vol. $= 8H + 4C$.

Ces composés ne correspondent à aucune des combinaisons formées par l'hydrogène et les métalloïdes. Par quelques propriétés, le carbone peut se maintenir à côté du bore et du silicium, mais par d'autres il tend à s'éloigner; de manière que nous ne pourrons être fixés sur cette question que lorsque nous aurons obtenu les composés de l'hydrogène avec le bore et le silicium. D'une autre part, les séries d'oxidation du bore et du silicium ne sont point connues, puisque jusqu'à présent nous ne connaissons que les acides borique et silicique.

et qu'il est très probable, si ce n'est certain, que des composés inférieurs existent.

La série d'oxidation du carbone est : $\begin{cases} C + O \\ C + O^2 \\ C^2 + O^3. \end{cases}$

Il résulte des comparaisons que nous avons faites en classant les corps :

1° Que la capacité de saturation de l'hydrogène n'est point changée dans les deux premiers groupes, tandis qu'elle l'est au contraire dans les deux derniers.

2° Que la capacité de saturation du phosphore, de l'arsénic et du charbon, change à mesure que ces corps font fonction d'élémens électro-négatifs ou d'élémens électro-positifs. Et nous voyons en effet, dans les acides phosphorique, arsénique et carbonique, où ces radicaux sont positifs, 1 vol. de chacun d'eux être égal à 1 vol. d'oxigène ; tandis que, dans les combinaisons avec l'hydrogène, où ils jouent le rôle de corps électro-négatifs, le phosphore et l'arsénic perdent la moitié de leur capacité de saturation, et leur volume se trouve doublé. Le charbon perd la moitié ou un quart de sa capacité de saturation, et son volume est doublé ou quadruplé.

3° Et enfin que, dans les composés binaires formés par les corps du premier groupe, ceux-ci jouant le rôle d'élémens (—), on ne pourra les remplacer par d'autres corps dans le but de produire des composés correspondans, qu'en multipliant leur volume par un certain facteur.

Nous venons de voir dans quelles proportions les corps s'échangent mutuellement, lorsqu'on les combine

pour obtenir les composés binaires du premier ordre. Nous allons maintenant étudier dans quel rapport se font leurs composés binaires du second ordre.

(2 vol.) $H^2 S$	se combinent à	$2N + H^6 = (4$ vol.)
(2 vol.) $H^2 Se$	—	$2N + H^6 = (4$ vol.)
(2 vol.) $H^2 Te$	—	$2N + H^6 = (4$ vol.)
(2 vol.) $H^2 O$	—	$4C + H^8 = (4$ vol.)
(2 vol.) $H^2 S$	—	$4C + H^8 = (4$ vol.)
(4 vol.) $H^2 Cl^2$	—	$2N + H^6 = (4$ vol.)
(4 vol.) $H^2 Fl^2$	—	$2N + H^6 = (4$ vol.)
(4 vol.) $H^2 Br^2$	—	$2N + H^6 = (4$ vol.)
(4 vol.) $H^2 I^2$	—	$2N + H^6 = (4$ vol.)
(4 vol.) $H^2 Cy^2$	—	$2N + H^6 = (4$ vol.)
(4 vol.) $H^2 Cl^2$	—	$4C + H^8 = (4$ vol.)
(4 vol.) $H^2 Br^2$	—	$4C + H^8 = (4$ vol.)
(4 vol.) $H^2 I^2$	—	$4C + H^8 = (4$ vol.)

Ce tableau nous fait voir, non seulement que les composés gazeux se combinent dans un rapport simple, mais que, dans les sels neutres, le volume de la base est à celui de l'acide comme 4 : 2 ou : : 4 : 4.

Un résultat non moins remarquable, c'est que l'élément électro-négatif détermine la capacité de saturation des acides et des bases ; et ce fait est d'autant plus curieux que, dans les oxides métalliques faisant fonction de base salifiable, nous avons déjà trouvé que leur capacité de saturation était proportionnelle à l'oxigène qu'ils contenaient.

Examinons maintenant s'il est possible de généraliser les phénomènes qui se passent dans la combinaison

de deux corps gazeux, en un mot, si l'on peut prévoir les condensations qui s'y opèrent quelquefois.

M. Gay-Lussac a déjà traité cette question dans son intéressant mémoire sur la combinaison des corps gazeux ; et M. Mitscherlich a annoncé comme loi, dans un travail publié (Annales de Chimie, t. 55, p. 8), qu'il existe un rapport simple entre le volume des gaz que l'on combine et le volume qui résulte de cette combinaison.

Nous ne voyons pas que M. Mitscherlich ait découvert une loi dans ce fait, qu'il existe un rapport simple entre le volume des gaz avant et après leur combinaison, car puisque les corps se combinent en proportions définies, il est de toute évidence que ces rapports simples observés n'en sont que la conséquence.

Il nous semble qu'on peut formuler les phénomènes qui se passent dans la combinaison des gaz de la manière suivante :

1° Dans un grand nombre de cas, si 1 vol. d'un gaz s'unit à 1 vol. d'un autre gaz, ils donneront naissance à 2 vol. par conséquent la combinaison aura lieu sans condensation.

2° Le volume du gaz composé sera égal au volume de celui des deux gaz qui est entré dans la combinaison pour la plus forte proportion.

3° Le volume du gaz composé sera égal à la somme des gaz composans, divisée par deux.

4° Enfin, dans un très petit nombre de cas, ce volume sera égal à celui des gaz composans, divisé par trois.

Il existe probablement d'autres modes de condensa-

tion dans les substances organiques, mais nous ne les connaissons pas encore.

En prenant la densité de plusieurs composés volatils, formés par des métaux, nous sommes arrivés à ces résultats : que le volume des métaux supposés à l'état gazeux devait être double, et quelquefois quadruple de celui qu'on admet actuellement ; en conséquence, les poids atomiques seraient moitié ou le quart de ceux adoptés aujourd'hui, ce qui s'accorderait avec les résultats de M. Avogadro.

Les comparaisons que nous avons faites des corps entre eux, et de leurs propriétés physiques et chimiques, l'extrême simplicité que nous avons observée dans les volumes d'oxigène qui entrent dans les combinaisons, celle aussi des gaz entre eux, tout cet enchaînement de circonstances attrayantes, nous ont fait adopter la théorie des volumes. C'est donc à elle que nous nous sommes rattachés ; c'est l'admirable découverte de M. Gay-Lussac, sur les combinaisons des volumes, qui nous a servi de guide ; ce sont ses travaux sur l'alcool, le cyanogène et l'acide hydro-cyanique, qui sont devenus nos types, comme ils le furent déjà pour ceux qui l'ont suivi dans l'analyse élémentaire des produits organiques. Mais au lieu d'appliquer la théorie des volumes à quelques composés seulement, nous avons cherché à lui soumettre tous les corps binaires.

Ne sachant si ce que l'on appelle corps simples l'est réellement, j'ai dû, m'appuyant d'expériences et de considérations particulières, cesser d'apporter aux atomes toute l'importance qu'on leur accorde, et diriger toute mon attention sur ce que nous appelons les molé-

cules d'un corps. Je me suis demandé, par exemple, quelle était la composition moléculaire de l'acide sulfurique, et par la synthèse et l'analyse j'ai trouvé le rapport de 2 vol. gaz sulfureux et 1 vol. oxigène, tandis que sa composition élémentaire serait égale à 1 at. soufre et 3 at. oxigène.

Bien que ce premier résultat fût contraire au principe des combinaisons multiples, ayant fait voir dans la première partie de ce travail qu'il n'était pas à l'abri de graves objections, je ne me suis point cru obligé de le respecter dans toutes ses conséquences, et le mettant momentanément de côté, j'ai admis deux espèces de composition pour exprimer les différens corps composés, l'une atomique ou élémentaire, et l'autre moléculaire, les molécules y figurant à l'état gazeux.

Tant que dans l'analyse des composés inorganiques on s'est borné à exprimer en centièmes les poids relatifs des corps qui les constituaient, et qu'on n'a point pris pour unité le poids de l'un d'eux, la loi des combinaisons multiples a échappé aux chimistes; et tant que, dans les corps d'origine organique, on s'est aussi borné à représenter en centièmes leur composition élémentaire, sans déterminer leurs capacités de saturation, et la densité de la vapeur quand elle pouvait être prise, la science a fait fort peu de progrès, tandis qu'il en est autrement, aujourd'hui que l'on est pénétré de toute l'importance que l'on doit apporter à ce genre de considération.

Pensant que la distinction que nous venons de faire d'une composition moléculaire et élémentaire pouvait aussi avoir quelques heureuses applications, j'ai cher-

ché par des expériences (et lorsque le corps ne le comportait pas), par des inductions, j'ai cherché, dis-je, à représenter l'état moléculaire des composés, en tenant compte pour le faire du nombre d'atomes élémentaires représentant leur capacité de saturation.

Voici quelques uns des résultats auxquels je suis parvenu :

Composition élémentaire.	*Composition moléculaire.*	
$C^2\ N^2\ O$	2 vol. cyanogène 1 vol. oxigène	acide cyanique
$C^2\ N^2\ S$	2 vol. cyanogène 1 vol. soufre	ac. sulfocyanique
$C\ O^2$ . .	2 vol. oxide carbonique 1 vol. oxigène	ac. carbonique
$C^2\ O^3$. .	4 vol. oxide carbonique 1 vol. oxigène	ac. oxalique
$S\ O^3$ . .	2 vol. gaz sulfureux 1 vol. oxigène	ac. sulfurique
$S^2\ O^5$. .	4 vol. gaz sulfureux 1 vol. oxigène	ac. hyposulfurique
$S^2\ O^2$. .	2 vol. gaz sulfureux 1 vol. soufre	acide sulfosulfurique ou acide des bi-hyposulfites
$Se\ O^3$. .	2 v. vap. d'ac. sélénieux 1 vol. oxigène	ac. sélénique
$T\ O^3$. .	2 v. vap. d'ac. tellureux 1 vol. oxigène	ac. tellurique
$W\ O^3$. .	2 vol. $W\ O^2$ 1 vol. oxigène	ac. tungistique

Composition élémentaire.	*Composition moléculaire.*	
$Mo\ O^3$. .	2 vol. $Mo\ O^2$ 1 vol. oxigène	ac. molybdique
$Cr\ O^3$. .	2 vol. $Cr\ O^2$ 1 vol. oxigène	ac. chromique
$Va\ O^3$. .	2 vol. $Va\ O^2$ 1 vol. oxigène	ac. vanadique
$Mn\ O^3$. .	2 vol. $Mn\ O^2$ 1 vol. oxigène	ac. manganique
$Ti\ O^2$. .	2 vol. $Ti\ {}^2O$ 1 vol. oxigène	ac. titanique
$St\ O^2$ . .	2 vol. $St\ ({}^2O)$ 1 vol. oxigène	ac. stannique
$Si\ O^3$. .	2 vol. $(Si\ O^2)$ 1 vol. oxigène	ac. silicique
$B_2\ O^3$. .	2 vol. $(Bo\ O^2)$ 1 vol. oxigène	ac. borique
$P\ O^{\frac{1}{2}}$. .	1 vol. $P\ \frac{O}{2}$ 1 vol. oxigène	ac. phosphoreux
$As\ O^{\frac{1}{2}}$. .	1 vol. $As\ \frac{O}{2}$ 1 vol. oxigène	ac. arsénieux
$P\ O^{2\ \frac{1}{2}}$. .	2 vol. $P\ O^{\frac{1}{2}}$ 1 vol. oxigène	ac. phosphorique
$As\ O^{2\ \frac{1}{2}}$. .	2 vol. $As\ O^{\frac{5}{2}}$ 1 vol. oxigène	ac. arsénique
$N^2\ O^3$. .	4 vol. $(N^2\ O^2)$ 1 vol. oxigène	ac. nitreux
$N^2\ O^5$. .	4 vol. $(N^2\ O^4)$ 1 vol. oxigène	ac. nitrique

Composition élémentaire.	*Composition moléculaire.*	
$N^2 O^4$.	4 vol. $(N^2 O)$ 2 vol. oxigène	vapeur nitreuse
$N^4 O^2$.	4 vol. $(N\ O^2)$ 2 vol. nitrogène	oxide nitreux
$Cl^2 O^5$.	4 vol. $Cl^2 O^4$ 1 vol. oxigène	ac. chlorique
$I^2 O^5$.	4 vol. $I\ O^4$ 1 vol. oxigène	ac. iodique
$Br^2 O^5$.	4 vol. $Br^2 O^4$ 1 vol. oxigène	ac. bromique
$H^2 O$.	2 vol. hydrogène 1 vol. oxigène	un acide faible ou une base faible
$Hg^2 O$.	4 vol. vap. mercure. 1 vol. oxigène	oxide mercureux
$Hg O$.	2 vol. vap. de mercure 1 vol. oxigène	oxide mercurique
$Cu O$.	2 vol. vap. de cuivre 1 vol. oxigène	oxide cuivrique
$Cu^2 O$.	4 vol. vap. de cuivre 1 vol. oxigène	oxide cuivreux
$Fe O$.	2 vol. vap. de fer 1 vol. oxigène	oxide ferreux
$Co O$.	2 vol. de vap. de colbat 1 vol. oxigène	oxide cobaltique
$Ka O$.	4 vol. vap. de potassium 1 vol. oxigène	oxide potassique
$Na O$.	4 vol. vap. de sodium 1 vol. oxigène	oxide sodique

Pour ne pas trop multiplier les exemples, je me bor-

nerai pour le moment à faire remarquer que tous les composés rentrent dans l'une ou l'autre de ces constructions moléculaires, excepté un très petit nombre qui correspondent à un autre système de groupement non moins simple, que j'indiquerai dans la suite en donnant les tables synoptiques de tous les composés envisagés sous le point de vue moléculaire.

Les conséquences que nous pouvons tirer de l'état moléculaire des corps sont :

1° Que les élémens qui concourent à la formation des sels ont la même forme moléculaire ; qu'ils peuvent non seulement s'échanger, mais encore que tous sont aptes à se combiner entre eux, à moins que leur état électrique ne soit tellement rapproché, qu'ils ne se repoussent toujours dans les conditions où il nous est donné de les mettre en présence, sans qu'il soit dit pour cela que dans d'autres circonstances qui nous sont inconnues, nous ne puissions les combiner. Pour le chimiste, il ne doit donc plus y avoir des acides, des bases, mais des composés oxidés, à radicaux simples ou composés, ayant une même forme moléculaire, et doués de propriétés électriques plus ou moins opposées, qui feront que ces corps auront une inégale tendance à s'unir. En un mot, il en sera pour les composés binaires du premier ordre comme il en est déjà des composés binaires du second ordre qui peuvent s'unir mutuellement, sans que pour cela on se soit cru obligé de dire que dans l'alun le sulfate d'alumine était l'acide, et le sulfate de potasse, l'oxide.

2° Que l'élément électro négatif détermine la capacité de saturation des composés binaires du premier or-

dre ; qu'il en est des composé acides comme des oxides, c'est-à-dire, que leur capacité de saturation est en raison de l'oxigène ou de l'E (—) qui en fait partie ; que le radical simple ou composé, s'y trouve pour deux ou quatre volumes.

D'après ceci, nous nous expliquons très bien la différence de capacité de saturation des acides formés par un élément uni à des proportions différentes d'oxigène, puisque, en définitive, c'est 1 vol. d'oxigène qui la détermine, et les objections que nous pouvions faire à la théorie atomique dans l'application du principe des combinaisons multiples, ne peuvent point s'adresser à la théorie moléculaire.

2° Que l'isomorphisme étant une propriété essentielle de la matière, la forme qu'affecteront les corps sera toujours en relation avec leur composition moléculaire, tandis que comme nous l'avons vu précédemment, elle ne correspond pas toujours à la composition élémentaire.

Maintenant nous ne trouverons plus extraordinaire que la baryte sulfatée cristallise dans la même forme que l'arragonite, car ce premier minéral résulte de

$$\left.\begin{matrix}\text{2 vol. gaz sulfureux}\\ \text{1 vol. oxigène}\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}\text{2 vol. baryum,}\\ \text{1 vol. oxigène.}\end{matrix}\right.$$

et l'arragonite résulte de

$$\left.\begin{matrix}\text{2 vol. oxide carbonique}\\ \text{1 vol. oxigène}\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}\text{2 vol. calcium,}\\ \text{1 vol. oxigène;}\end{matrix}\right.$$

Et nous ne nous étonnerons pas non plus de l'identité de forme du nitrate et du nitrite plombique, puisque le premier est formé de:

$$\left.\begin{matrix}4 \text{ vol. } N^2\ O^4 \\ + \text{ 1 vol. oxigène}\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}\text{2 vol. plomb,} \\ \text{1 vol. oxigène.}\end{matrix}\right.$$

et que le nitrite contient

$$\left.\begin{matrix}4 \text{ vol. } N^2\ O^2 \\ + \text{ 1 vol. oxigène}\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}\text{2 vol. plomb,} \\ \text{1 vol. oxigène.}\end{matrix}\right.$$

L'isomorphisme sera d'autant plus parfait, que les condensations seront les mêmes; et de ce que les molécules ne sont pas également denses, il pourra en résulter une différence dans la valeur des angles, et aussi, comme les molécules seront plus dilatables en raison du nombre des élémens qui les constituent, dans de certaines circonstances données la forme en sera modifiée (1).

4° Qu'en reconnaissant à de certains composés la faculté de faire fonction de radical par rapport à une molécule élémentaire, vous admettez par cela même qu'en présence d'une molécule d'un corps quelconque qui lui soit analogue, ce radical pourra s'y unir.

Par exemple, de ce que le gaz sulfureux s'unit à l'oxigène, en produisant l'acide sulfurique, on peut en inférer que ce même gaz s'unira au soufre, au brôme, à l'iode etc....

5° Qu'en admettant la composition moléculaire, nous pouvons pénétrer la cause qui fait qu'avec des corps analogues on n'obtient pas toujours les composés cor-

(1) Voltz, qui a soumis au calcul les changemens qui pouvaient survenir dans un cristal par la dilatation d'un axe, est parvenu à opérer des rapprochemens très intéressans.

respondans. Ainsi si nous avons les composés suivants avec l'oxigène :

$$P^2\ O^5,$$
$$P^2\ O^3,$$
$$As^2\ O^5,$$
$$As^2\ O^3,$$
$$S\ O^2,$$
$$S\ O^3,$$

et qu'avec le chlore, il nous manque deux composés correspondans aux acides sulfurique et arsénique, que nous n'obtenions en un mot que :

$P^2\ Cl^6$ correspondans à $P^2\ O^3$,
$P^2\ Cl^{10}$ — à $P^2\ O^5$,
$As^2\ Cl^6$ — à $As^2\ O^3$,
$S\ Cl^4$ — à $S\ O$,

cela tiendra à la composition moléculaire, comme nous allons le voir.

L'acide phosphorique est composé moléculairement d'acide phosphoreux et d'oxigène. Les deux corps se combinent directement; par conséquent il devait en être de même du chloride phosphoreux en présence du chlore.

L'acide arsénique est composé moléculairement d'acide arsénieux uni à 1 vol. d'oxigène, mais cette combinaison ne s'effectue qu'à l'état naissant ou sous certaines influences; par conséquent, le chlore, dans les circonstances où on l'a fait agir jusqu'à présent sur l'arsénic, n'a pu que former un composé correspondant à l'acide arsénieux, et pour obtenir le chloride arsénique, il fal-

lait mettre le chloride arsénieux avec le chlore à l'état naissant.

L'acide sulfurique résulte de l'union à l'état naissant de 2 vol. gaz sulfureux, et 1 vol. oxigène. Le chloride sulfurique ne s'obtiendra donc que lorsqu'on mettra le chloride sulfureux en présence du chlore dans des circonstances pareilles, ou à peu près, à celles où le gaz sulfureux s'unit à l'oxigène pour former l'acide sulfurique.

Nous pouvons également, en étudiant la composition moléculaire de certains corps, nous rendre compte de leurs décompositions et des produits qui en peuvent résulter.

6° Qu'en admettant l'existence des radicaux composés, nous rapprochons les êtres organiques des inorganiques, et ne voyons dans ce qui les compose que de la matière soumise aux lois universelles qui la régissent; mais cette matière, en présence de forces excessivement faibles, constituera des composés plus compliqués que si elle était en présence de forces énergiques, qui d'ordinaire assemblent les molécules élémentaires d'une manière beaucoup plus simple. Par exemple, le soufre et l'oxigène soumis à l'action d'une grande force chimique, l'acide sulfurique ou sulfureux, prendra toujours naissance; et au contraire, sous d'autres influences, il pourra se produire de l'acide hyposulfurique, dont la composition est tout à fait identique à celle de l'acide oxalique, qui est un produit retiré des végétaux. Ceci établi, les lois de statique chimique de Berthollet seront applicables aux composés d'origine organique, comme elles le sont aux corps inorganiques. A l'appui de cette dernière proposition, je puis citer

l'heureuse comparaison qu'a faite M. Pelouze sur l'altération de l'acide hyposulfurique et des acides organiques, en présence de la chaleur.

7° Que, d'après la densité des vapeurs que nous avons pu déterminer, ainsi que d'après celles qui l'étaient déjà, nous sommes portés à admettre que la combinaison des oxides, à radicaux simples ou composés, a lieu dans les rapports suivans, lorsqu'ils s'unissent pour donner naissance à des sels neutres :

2 vol. base pour 2 vol. acide ;

4 vol. base pour 2 vol acide ;

4 vol. base pour 4 vol. acide ;

Dans le tableau page 136, nous avons déjà fait voir que les combinaisons des hydracides avec les bases se faisaient dans les deux derniers rapports. Nous aurions encore pu faire figurer dans ce même tableau des combinaisons d'oxacides avec l'eau, par exemple celle de l'acide sulfurique hydraté, qui est représentée par

2 vol. vapeur d'acide sulfurique anhydre et

2 vol. vapeur d'eau ; et nous aurions eu les trois types de combinaisons binaires neutres du second ordre.

Il doit encore en exister un, mais jusqu'ici nos expériences ne nous l'ont pas démontré.

8° Qu'enfin ne voyant plus dans la loi des combinaisons multiples qu'une conséquence du pouvoir que possèdent les molécules simples ou composées, de se combiner entre elles dans un rapport simple, nous ne trouvons rien d'extraordinaire qu'un même corps avec la même composition puisse avoir un autre arrangement moléculaire ; car dès l'instant que nous n'admettons plus dans un composé des atomes élémentaires seule-

ment, mais des molécules déjà composées en présence d'autres molécules qui peuvent être élémentaires, il est naturel d'admettre, d'après les lois de statique chimique, que sous l'influence d'agens puissans, comme la chaleur, l'électricité, etc., un corps A formé de deux molécules B, unies à une molécule C, éprouve un changement moléculaire, et qu'il puisse se transformer en un autre corps, dont l'état moléculaire serait représenté par deux molécules (B C) unies à une molécule B.

En publiant nos expériences, nous espérons pouvoir mettre ce principe en évidence dans deux cas d'isomérie.

En terminant ce mémoire, nous croyons devoir faire remarquer:

1° Que les acides ayant une composition moléculaire représentée par 4 vol. de radical unis à 1 vol. d'oxigène, ont peu de stabilité, et qu'on n'a pu les obtenir jusqu'à présent qu'à l'état salin, c'est-à-dire en combinaison avec l'eau; tels sont les acides nitrique, oxalique, hyposulfurique, etc.

2° Que les oxacides ne se combinent à l'hydrogène carboné et à l'ammoniaque qu'autant qu'il s'y combine aussi une certaine proportion d'eau, proportion représentant 1 vol. d'oxigène, qui serait précisément la quantité nécessaire pour saturer un radical quelconque, et pour que le composé qui en résulte pût former des sels, d'après la définition que nous en avons donnée page 143.

Je dirai en outre que, d'après cette même manière d'envisager les composés salins, nous sommes conduits

à admettre que les acides et les bases organiques ne sont que des oxides à radicaux plus ou moins composés, et que dans beaucoup de cas, si l'on vient à retrancher 1 vol. d'oxigène d'une formule représentant la capacité de saturation d'un acide ou d'une base, il restera un certain nombre d'élémens représentant 2 ou 4 vol. d'un radical composé, qui pourra quelquefois être obtenu en liberté, et d'autres fois en combinaison seulement. Les travaux remarquables de MM. Liebig et Wœhler, sur l'acide benzoïque, viennent à l'appui de ce principe, qui est également soutenu par les considérations de M. Berzélius sur les composés organiques.

3° Que l'eau, en contact avec les métalloïdes, n'ayant pu jusqu'à présent que se combiner avec le chlore, le brôme et l'iode, comme elle s'unit au gaz sulfureux et aux autres acides, pour former des composés salins, nous pourrions en quelque sorte, d'après les lois qui régissent les sels être en droit d'élever des doutes sur la nature simple du chlore, du brôme et de l'iode; et même il ne nous semble pas impossible qu'on parvienne un jour à constater qu'ils sont réellement composés.

Si je n'ai pas embrassé dans ce travail tous les composés formés par les principaux corps électro-négatifs, qui, comme les composés oxigénés, peuvent aussi recevoir l'application des principes que j'ai énoncés, c'est que je n'avais pas la prétention de traiter seul un sujet aussi vaste, pour le développement duquel le concours d'autres chimistes ne peut qu'être très avantageux, et qui nécessite d'ailleurs des connaissances physiques et cristallographiques que je ne possède point.

J'ai commencé par développer les principes qui m'ont

guidé dans les composés formés par l'oxigène, parce que leur application en était plus facile, en ce que ce groupe de corps comprenait un grand nombre de faits inexplicables par la théorie actuelle.

Mémoire sur quelques Combinaisons d'un nouvel Acide formé d'Azote, de Soufre et d'Oxigène;

Par J. Pelouze.

Davy a fait l'observation importante que le gaz nitreux (deutoxide d'azote) était susceptible d'être absorbé par un mélange de potasse ou de soude et d'un sulfite alcalin, et que de cette réaction résultait une matière particulière qui a pour caractère principal de dégager abondamment du protoxide d'azote par son contact avec les acides. Ses expériences sont consignées dans le vingtième volume de la *Revue Britannique*, année 1802. On en trouve aussi un extrait dans le Traité de Chimie de M. Berzélius, tome II, page 50.

Davy croyant la présence de la potasse et de la soude libres nécessaire à l'absorption du deutoxide d'azote par les sulfites, et remarquant d'ailleurs que les acides dégageaient, non plus du gaz nitreux, mais bien du protoxide d'azote, de ces nouvelles combinaisons, les considéra comme formées de ce dernier gaz et d'alcali, et

proposa de leur donner le nom de *nitroxides* de potasse et de soude.

Il essaya sans succès d'obtenir des composés analogues avec l'ammoniaque, la baryte, la strontiane et la chaux.

Pour expliquer la disparition du deutoxide d'azote, Davy supposa que la potasse et la soude, bien qu'incapables d'absorber ce gaz tout formé, pouvaient néanmoins le saisir à l'état naissant, et se combiner avec lui par le jeu des affinités qui décomposaient ce gaz nitreux et le transformaient en protoxide d'azote.

Le célèbre chimiste anglais n'étendit pas davantage ses observations. Les sels qu'il avait obtenus n'ayant pas été degagés des matières étrangères qui les accompagnaient, il ne put ni les soumettre à l'analyse, ni en examiner les principaux caractères ; aussi laissa-t-il leur histoire fort incomplète.

Quand, après avoir exposé pendant quelques minutes à un froid de -15 à 20° une éprouvette remplie de deutoxide d'azote, on y fait passer une dissolution aqueuse de sulfite d'ammoniaque refroidie jusqu'au point où elle commence à se congeler, le gaz diminue peu à peu de volume ; et si, retirant de temps en temps l'éprouvette du mélange réfrigérant, on l'agite jusqu'à ce que la matière congelée qu'elle renferme se soit fluidifiée, et qu'on répète plusieurs fois cette opération, le deutoxide d'azote est complétement absorbé par le sulfite ; et ces deux corps, en disparaissant, donnent naissance à un sel nouveau, très remarquable, sur lequel je reviendrai dans un instant.

Si, au lieu de faire réagir le deutoxide d'azote sur le

sulfite à — 15°, on les met en contact à zéro, ou, mieux encore, à la température ordinaire, les choses se passent tout différemment : le deutoxide d'azote est complétement détruit, il est vrai, mais il est remplacé par la moitié de son volume de protoxide d'azote, et au lieu d'un sel nouveau, on obtient du sulfate neutre d'ammoniaque.

Je ne sache pas que la chimie présente un seul cas semblable, c'est-à-dire, un exemple de réactions aussi différentes à des températures aussi rapprochées, surtout dans les limites inférieures de l'échelle thermométrique. Il est vraisemblable que les faits de cette nature se multiplieront par la suite, et qu'à l'aide de mélanges réfrigérans on parviendra à obtenir des combinaisons qui, bien que peu stables, n'en offriront pas moins une composition et des propriétés définies.

Revenant à l'expérience ci-dessus décrite, si lorsque tout le deutoxide d'azote a été absorbé par le sulfite, on abandonne la dissolution à elle-même, à la température ordinaire, le nouveau sel se détruit peu à peu, laisse dégager du protoxide d'azote pur, et la liqueur ne renferme plus que du sulfate d'ammoniaque. Le volume du nouveau gaz recueilli se trouve être précisément égal à la moitié du volume de deutoxide d'azote employé.

L'instabilité de la nouvelle substance ne me permettait guère d'en faire un examen approfondi : à zéro, elle se change déjà en protoxide d'azote et en sulfate d'ammoniaque ; à la température ordinaire, sa décomposition est rapide ; à 40° et au dessus elle est tumultueuse et se montre comme une vive effervescence ; et d'ailleurs, il n'est pas facile, surtout en été, d'opérer sur les gaz dans

des mélanges réfrigérans. Il fallait donc imaginer un autre mode de préparation, et voici le raisonnement qui me conduisit à le trouver : « Le sel ne peut être ce « qu'a dit Davy, c'est-à-dire une combinaison de pro- « toxide d'azote et d'alcalis, car, puisqu'il est possible « de l'obtenir avec un sulfite neutre, l'acide sulfureux « éliminé de sa base par le deutoxide d'azote, et devenu « acide sulfurique par l'absorption de la moitié de l'oxigène « de ce dernier gaz, le décomposerait infailliblement, et « il en résulterait un dégagement de protoxide d'azote; « mais, d'un autre côté, Davy a obtenu ces combinai- « sons, bien qu'impures, à la température ordinaire, « il les a obtenues avec des sulfites mêlés d'alcalis libres; « il faut donc que ces alcalis augmentent la stabilité des « sels en question, et il est vraisemblable qu'en modifiant « plus ou moins le procédé de Davy, je les obtiendrai « purs. »

C'est en effet ce qui a lieu. La présence d'un alcali libre retarde d'une manière remarquable la décomposition des combinaisons précitées, et fournit en même temps un moyen de les préparer avec facilité. Après quelques essais qu'il est inutile de rapporter ici, je me suis arrêté au procédé suivant, qui m'a le mieux réussi.

On fait une dissolution concentrée de sulfite d'ammoniaque, on la mêle avec cinq ou six fois son volume d'ammoniaque liquide, et l'on y fait passer pendant plusieurs heures du deutoxide d'azote. L'expérience se fait commodément dans un appareil de Woolf. Le gaz qui n'est pas absorbé par le liquide contenu dans le premier flacon, l'est par celui du second ou du troisièm

On voit se déposer peu à peu un nombre considérable de beaux cristaux, de même nature que ceux obtenus à une basse température avec le sulfite neutre d'ammoniaque ; on les lave avec de l'ammoniaque préalablement refroidie, qui, outre l'avantage de retarder leur décomposition, présente celui d'en dissoudre moins que l'eau pure. Lorsque les cristaux sont desséchés, on les introduit dans un bocal bien fermé ; dans cet état, ils ne s'altèrent plus : le même procédé s'applique à la préparation des sels correspondans de potasse et de soude.

Avant de passer à l'examen de cette nouvelle classe de corps, je vais rapporter une expérience qui jette la plus vive lumière sur leur composition.

Si l'on fait passer une forte dissolution de potasse caustique dans un tube gradué renfermant un mélange de deux volumes de deutoxide d'azote et d'un volume d'acide sulfureux, le résidu gazeux est nul après quelques heures. Si le deutoxide d'azote est à l'acide sulfureux dans un rapport plus grand que celui de 2 : 1, l'excès reste libre et non absorbé au dessus de la liqueur; et si, d'un autre côté, on emploie moins de gaz nitreux que la quantité indiquée, le nouveau sel se trouve toujours mêlé de sulfite de potasse : en un mot, les deux gaz, bi-oxide d'azote et acide sulfureux, ne réagissent jamais que dans les proportions de 2 à 1 en volumes.

Il est facile de s'assurer que le sulfite disparaît, et que le sel qui le remplace est formé par un acide nouveau. En effet, le sulfate rouge de manganese introduit dans le tube où la réaction s'est opérée, n'est pas décoloré ; d'une autre part, la dissolution sulfurique d'indigo permet de constater, par la permanence, l'absence des ni-

trates et des nitrites ; et si, versant un sel de baryte dans la liqueur, on recueille le précipité qui s'y forme, qu'on le lave plusieurs fois avec l'eau de potasse, et qu'on le traite ensuite par l'acide nitrique, il s'y dissout en totalité, et l'on peut aussi s'assurer qu'il n'y a pas eu production de sulfate.

Ces expériences, jointes à celle de l'absorption complète du deutoxide d'azote par un sulfite neutre, à un froid de 15°, ne me laissèrent plus de doute sur la composition de ces nouveaux sels. Deux volumes d'acide sulfureux en réagissant sur quatre volumes de deutoxide d'azote et un atome d'alcali (potasse, soude ou ammoniaque), devaient produire un atome d'un acide particulier, composé de deux atomes d'azote, un atome de soufre et de quatre atomes d'oxigène. Cette présomption a été vérifiée par l'analyse directe des sels.

J'appelle cet acide *nitrosulfurique*, et les sels qu'il forme des *nitrosulfates*.

Nitrosulfate d'ammoniaque.

Le nitrosulfate d'ammoniaque est un sel blanc, d'une saveur piquante et légèrement amère, qui n'a rien de celle des sulfites ; il est sans action sur le papier tournesol rouge ou bleu ; il cristallise en prismes, à bases de parallélogrammes obliquangles, plus ou moins aplatis, et terminés de différentes manières.

Il est insoluble dans l'alcool, soit à chaud, soit à froid ; il se dissout facilement dans l'eau et s'y décompose ensuite avec d'autant plus de rapidité que la température est plus élevée : l'eau retient du sulfate d'ammoniaque,

tandis qu'il se dégage un gaz qui a les propriétés et la composition du protoxide d'azote. L'alcool précipite ce sel de sa dissolution aqueuse. Exposé à une température de 110°, il résiste, mais à quelques degrés au delà il se décompose avec une explosion due à un dégagement rapide de protoxide d'azote. Projeté sur des charbons rouges, il y brûle avec scintillation.

Tous les acides en dégagent subitément du protoxide d'azote, et le font passer à l'état de sulfate d'ammoniaque ; cette décomposition est lente avec l'acide carbonique gazeux, elle marche avec rapidité lorsqu'il est dissous dans l'eau.

Abandonné à l'air libre, le nitrosulfate d'ammoniaque s'y décompose peu à peu, dégage du protoxide d'azote, s'effleurit et donne un résidu de sulfate d'ammoniaque pur.

J'ai dit plus haut que les alcalis augmentaient la stabilité des nitrosulfates ; mais, toutefois, cela n'a lieu que jusqu'à un certain degré pour celui d'ammoniaque. Le sel mêlé avec de l'ammoniaque caustique concentrée, se décompose encore très visiblement, quoique avec beaucoup plus de lenteur que dans l'eau pure, et donne d'ailleurs naissance aux mêmes produits.

Cette décomposition s'accorde bien avec ce qu'on observe quand on fait passer dans une cloche contenant de l'ammoniaque liquide, un mélange de deux volumes de deutoxide d'azote et d'un volume d'acide sulfureux : l'absorption n'est jamais complète dans ce cas, comme elle l'est avec la potasse : on a constamment un résidu gazeux de protoxide d'azote, et si l'on obtient le nitrosulfate d'ammoniaque à la température ordinaire, par

génée ; il consiste en ce que ces sels, mêlés avec des dissolutions alcalines, cessent de se décomposer sous l'influence des mêmes corps qui les détruisent si rapidement quand ils sont dissous dans l'eau pure.

Le nitrosulfate d'ammoniaque contient un atome d'eau ; sa formule est : $H^6\ Az^2,\ S\ Az^2\ O^4, + H\ O$.

Nitrosulfate de Potasse.

Il est blanc, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, sans odeur, d'une saveur légèrement amère, sans action sur les papiers réactifs ; il cristallise en prismes hexagones irréguliers, semblables à ceux du nitrate de potasse. Soumis à une chaleur de 110 à 115°, il ne se décompose pas et ne perd rien de son poids ; un peu plus haut, vers 130°, il est détruit ; mais au lieu de se convertir en sulfate et protoxide d'azote, comme le fait le nitrosulfate d'ammoniaque, il donne lieu à un dégagement de deutoxide d'azote et à un résidu de sulfite de potasse.

Les acides les plus faibles en dégagent un gaz auquel on a reconnu les propriétés et la composition du protoxide d'azote.

La mousse de platine, l'oxide d'argent, les sulfates de cuivre et de manganèse, le chlorure de barium, l'acétate de plomb, le décomposent et produisent du sulfate neutre de potasse et du protoxide d'azote : ces réactions se manifestent toutefois beaucoup plus lentement qu'avec le nitrosulfate d'ammoniaque. J'ai déjà dit d'une manière générale que la stabilité du nitrosulfate de potasse était plus grande que celle du composé ammoniacal correspondant ; elle l'est même assez pour qu'on puisse employer l'eau bouillante comme moyen de purification de ce sel.

On n'en décompose de la sorte qu'en assez faible quantité, et en lavant avec de l'eau très froide les cristaux qui se déposent de la dissolution, on les débarrasse facilement du sulfate de potasse qui les imprègne.

Ce sel est anhydre et formé d'un atome de potasse et d'un atome d'acide nitrosulfurique; sa formule est: $KaAz^2SO^4$; on en a retiré par l'analyse 20 de protoxide d'azote et 80 de sulfate de potasse.

Le nitrosulfate de soude est beaucoup plus soluble; il m'a paru d'ailleurs jouir des propriétés générales assignées à ce dernier sel, et comme il est d'une préparation difficile, je n'en ai pas fait l'objet d'une étude particulière.

Il ne me reste plus pour terminer ce mémoire qu'à discuter deux points de vue principaux sous lesquels il me paraît possible d'envisager la constitution des nitrosulfates. Sont-ils formés par un acide particulier composé de deux atomes d'azote, un atome de soufre et quatre atomes d'oxigène, ou bien sont-ce des sulfates combinés à du protoxide d'azote jouant un rôle analogue à celui de l'eau de cristallisation. La première hypothèse me semble préférable, et voici les raisonnemens sur lesquels elle est basée:

1° Les nitrosulfates ne sont pas précipités par *l'eau de baryte*, et si le protoxide d'azote entrait dans ces sels à la manière de l'eau de cristallisation dans les sels ordinaires, il n'est pas vraisemblable que sa présence pût modifier les sulfates au point de leur faire perdre leur propriété la plus caractéristique, celle de former une substance insoluble avec la baryte.

2° Le nitrosulfate de potasse donne, par la chaleur

seule, un dégagement de deutoxide d'azote et un résidu de sulfite. Il est peu probable que le protoxide d'azote puisse devenir deutoxide à une température de 140°, surtout quand il lui faut prendre l'oxigène qui lui manque à un sel aussi stable que le sulfate de potasse. Et d'ailleurs, l'expérience m'a prouvé que le protoxide d'azote est sans action sur lui à cette même température et au dessus. J'ajouterai que si l'action de la chaleur sur le nitrosulfate d'ammoniaque tend à faire croire à la préexistence du protoxide d'azote dans ce sel, les produits tout différens de la décomposition du nitrosulfate de potasse par le même agent, conduiraient, en adoptant le même raisonnement, à considérer ce dernier sel comme formé de sulfite de potasse uni à du deutoxide d'azote.

J'aime mieux voir dans l'action de la chaleur une force désorganisatrice dont les effets sont variables comme la nature des substances sur lesquelles elle s'exerce. La question me paraît être absolument la même que celle des nitrates et des hyposulfites, dont il n'a pas été possible de retirer les acides hyposulfureux et nitreux; seulement, au lieu de deux élémens, l'acide nitro-sulfurique en contient trois, ce qui d'ailleurs n'est pas sans exemple en chimie.

J'ai cherché à isoler cet acide et à le préparer directement, sans l'influence des bases; je n'y suis point parvenu, mais dans le cours de mes essais j'ai eu occasion de remarquer un fait curieux qui est en désaccord avec tout ce qui a été dit ou écrit sur la théorie de la formation de l'acide sulfurique; c'est que le deutoxide d'azote et l'acide sulfureux peuvent produire de l'acide sulfurique sans

que la présence de l'air ou de l'oxigène soit nécessaire pour cela. L'expérience est facile à faire, et je l'ai répétée nombre de fois. Deux cents volumes de deutoxide d'azote et cent volumes d'acide sulfureux abandonnés pendant quelques heures à eux-mêmes à la température ordinaire, dans un tube gradué renfermant une petite quantité d'eau bouillie, se convertissent en acide sulfurique pur et en un résidu de protoxide d'azote égal à cent volumes : tel est le résultat; quant à la théorie, je suis porté à croire qu'il se forme d'abord de l'acide nitrosulfurique, et qu'il se décompose ensuite de la même manière et avec plus de facilité encore que les nitrosulfates.

La théorie, ou plutôt les théories, de la formation de l'acide sulfurique, telles qu'elles ont été proposées, doivent donc subir une modification notable, car il est impossible qu'il ne se produise pas une certaine quantité de protoxide d'azote dans les chambres de plomb. Je suis depuis long-temps occupé d'expériences relatives à ce sujet, et j'espère en publier bientôt les résultats.

es Effets électriques produits dans le contact de certaines Substances minérales et de l'Eau ; de la Formation du Carbonate hydraté de cuivre cristallisé au moyen des Forces électriques ;

Par M. Becquerel.

Occupé, dans ce moment, des applications de l'électricité à la géologie et cherchant à leur donner de l'extension, j'ai étudié la nature des effets électriques qui ont lieu dans le contact de certaines substances minérales et de l'eau. Les résultats auxquels je suis parvenu, ne seront pas, je crois, sans quelque intérêt pour l'électro-chimie.

On sait que lorsque deux substances réagissent chimiquement l'une sur l'autre, elles prennent chacune un excès d'électricité contraire ; celle qui est acide, ou du moins qui se comporte comme telle dans l'acte de la combinaison, rend libre de l'électricité positive, et l'autre de l'électricité négative. Ces deux électricités, en se recombinant sur la surface même de contact, produisent de la chaleur selon toutes les probabilités ; si la recomposition s'opère le long d'un corps quelconque en contact avec les deux autres, outre la chaleur dégagée, l'action chimique reçoit alors un nouveau degré d'énergie, d'où résultent des produits qui dépendent de la nature des corps agissans. Ainsi donc, toutes les fois que trois corps sont en contact et que l'un d'eux est attaqué chimiquement par l'un des deux autres, il y a production

d'un courant électrique et formation de nouveaux composés. Que se passe-t-il quand la réaction chimique est tellement faible qu'elle ne puisse être constatée par aucun des moyens dont la science dispose? Voici les résultats que j'ai obtenus en essayant de résoudre cette question.

Nous avons déjà prouvé que deux lames, l'une d'or et l'autre de platine, dont les surfaces sont très nettes et ont séjourné pendant quelque temps dans de l'eau distillée qui leur enlève tous les corps étrangers, ne donnent naissance à aucun effet électrique de tension, par leur contact mutuel, ni à aucun courant quand, après les avoir séparées et mises en communication chacune avec l'une des extrémités du fil d'un multiplicateur, on les plonge dans un liquide qui ne réagit pas chimiquement sur l'une d'elles. Il en est encore de même quand on substitue au platine un des métaux avec lesquels il est ordinairement associé. Ces deux expériences, comme nous l'avons déjà fait observer, sont décisives en faveur de l'origine chimique attribuée à l'électricité voltaïque. D'un autre côté, nous savons que le contact de l'or ou du platine avec le peroxide de manganèse, l'anthracite, la plombagine, etc., est accompagné d'effets électriques de tension, bien que ces dernières substances ne paraissent éprouver aucune altération de la part de l'eau distillée, ou du moins, s'il en existe une, elle est si faible qu'elle doit exiger un temps considérable pour être rendue sensible à nos yeux autrement que par des effets électriques.

Examinons actuellement la nature des courans qui sont produits, quand ces mêmes substances constituent

un circuit fermé avec l'eau et le platine. Supposons que l'on ait fixé à l'une des extrémités du fil d'un multiplicateur un cristal de peroxide de manganèse d'un centimètre de long et de quelques millimètres de large, et à l'autre une lame de platine de mêmes dimensions ; l'aiguille aimantée est aussitôt déviée plus ou moins de sa position ordinaire d'équilibre, selon la sensibilité de l'appareil, dans un sens tel que le peroxide prend à l'eau l'électricité positive, comme le fait ordinairement tout corps qui perd de l'oxigène ou qui se comporte comme un acide ; l'aiguille revient ensuite à zéro aussitôt qu'elle a cessé d'osciller. Si l'on interrompt le circuit sans changer le contact du peroxide ou du platine avec l'eau et qu'on le rétablisse aussitôt, l'aiguille reste au repos ; mais il n'en est plus de même quand l'interruption dure plus de cinq minutes ; dans ce cas elle est déviée d'un certain angle dont la grandeur dépend du temps pendant lequel le circuit est resté ouvert.

Le circuit ayant été interrompu, enlevons une des chevilles de communication du multiplicateur, retirons de l'eau le peroxide, remettons en place la cheville, puis replongeons le minéral, l'effet sera le même que s'il n'eût pas changé de place ; cet effet se conçoit puisque la couche d'eau qui adhérait à la surface n'a pas été enlevée. Quand la décharge a été opérée, on n'obtient plus également ce courant en retirant de l'eau le peroxide et le replongeant immédiatement ; nous disons immédiatement, parce que si l'on attend que l'eau qui est à la surface soit évaporée, on a un courant, lors de l'immersion.

En général, il ne faut commencer les expériences que

lorsque le circuit étant fermé depuis quelque temps, la déviation est nulle.

Les résultats suivans nous indiquent les angles de déviation obtenus dans cinq expériences.

CORPS SOUMIS à l'expérience.	DURÉE de l'interruption.	DÉVIATION de l'aiguille aimantée.
Peroxide de manganèse + Platine . . . . . Eau —	15 minutes,	8°,50
	30 minutes,	12°,50
	1 heure,	15°,50
	3 heures,	23°,00
	9 heures,	27°,00
	24 heures,	28°,00
Anthracite — . . . . . Platine . . . . . Eau + ...	15 minutes,	6°,00
	30 minutes,	8°,50
	1 heure,	9°,00
	3 heures,	9°,00
Carbure de fer + ... Platine . . . . . Eau —	15 minutes,	8°,50
	30 minutes,	11°,00
	1 heure,	16°,00
	3 heures,	20°,00

Des faits précédens nous pouvons conclure 1° que lorsque le platine, l'eau et une substance minérale conductrice et difficilement altérable, forment un circuit fermé, il se produit une décharge électrique instantanée, analogue à celle que donne la bouteille de Leyde, à l'instant où l'on ferme le circuit; 2° que l'on ne peut obtenir une seconde décharge qu'autant que le circuit reste interrompu pendant quelque temps; 3° que la décharge est d'autant plus intense que le circuit est resté

plus long-temps interrompu ; qu'il est probable que l'accroissement dans l'intensité de la déviation, a une limite qui est déterminée par la tendance que possèdent les deux électricités dégagées à franchir la surface de contact, pour réformer du fluide neutre, tendance qui dépend de la conductibilité des corps et des causes qui font varier leurs propriétés électriques. Analysons maintenant le phénomène. L'effet produit ne doit-il pas être attribué à un excès d'électricité libre dégagée dans la réaction chimique très lente de l'eau sur le minéral, lequel excès, en raison de la mauvaise conductibilité de ce dernier, est resté engagé entre ses molécules où il s'est accumulé jusqu'à un certain degré, de manière à produire ensuite une décharge analogue à celle de la bouteille de Leyde quand on établit la communication de la manière indiquée. L'électricité de tension récueillie dans le contact de ces corps, vient à l'appui de cette opinion. Nous devons faire observer aussi qu'en isolant le multiplicateur, le vase qui renferme l'eau, ainsi que les fils de platine qui établissent la communication entre l'appareil et les substances soumises à l'expérience, les résultats ne changent pas, et qu'il en est encore de même si, pendant l'interruption, l'on met en communication avec la terre, soit le minéral, soit l'eau. Or, puisque dans les mêmes circonstances, le courant augmente d'intensité, il faut donc que les deux électricités dégagées se trouvent en équilibre à la surface du contact des deux corps, comme cela a lieu dans le condensateur ; de sorte que la surface de contact produit le même effet que la couche isolante dans ce dernier appareil. Tel est le caractère distinctif des effets électriques que nous décrivons.

L'instantanéité de la décharge n'a lieu cependant qu'autant que la portion immergée a peu d'étendue, car si elle a plusieurs centimètres carrés de surface et même moins, la décharge met plus ou moins de temps à s'effectuer, cet effet provient très probablement de la mauvaise conductibilité du minéral qui ne permet pas à toute l'électricité intermoléculaire de s'écouler immédiatement. L'expérience suivante vient confirmer cette conjecture. Substituons à la lame de platine une substance minérale qui soit moins bon conducteur; opérons, par exemple, avec un cristal de peroxide de manganèse et un morceau de plombagine; à l'instant où l'on ferme le circuit on a une décharge assez forte qui n'est que partielle, puisque ces substances conservent encore, pendant un temps plus ou moins long, la faculté de donner un courant continu quand le circuit est fermé. Ce courant diminue insensiblement d'intensité et finit par devenir nul. L'aiguille n'est plus déviée ensuite quand on interrompt et que l'on referme le circuit aussitôt. Si l'on veut avoir de nouveau un courant, il faut de toute nécessité laisser le circuit ouvert pendant quelque temps, alors les mêmes effets décrits ci-dessus se reproduisent.

Il est donc bien démontré maintenant que, lorsqu'une substance minérale, telle que le peroxide de manganèse, la plombagine, l'anthracite, l'yenite, etc., est en contact avec de l'eau chimiquement pure, la substance et l'eau prennent, chacune, une charge d'électricité contraire, dont l'intensité augmente peu à peu jusqu'à un certain degré, de manière que les deux corps, par leur contact mutuel, constituent un véritable condensateur.

Nous voyons bien qu'un minéral suffisamment conducteur se charge d'un excès d'électricité, qui est dissimulé par l'excès d'électricité contraire que prend l'eau; mais cette dissimulation est-elle complète, surtout dans les corps où la conductibilité n'est pas aussi grande que dans les métaux? Pour savoir à quoi s'en tenir à cet égard, il faut plonger à moitié, dans l'eau, un morceau de peroxide de manganèse cristallisé, d'un certain volume, puis le toucher avec les deux bouts du fil d'un multiplicateur, en divers points, afin de s'assurer si ces points possèdent ou non la même espèce d'électricité. L'expérience prouve que si l'on touche le peroxide d'une part à peu de distance de la surface immergée, et de l'autre dans la partie la plus éloignée, on a un courant dont la direction annonce que la dernière partie a fourni l'électricité positive et l'autre l'électricité négative. Ce résultat semblait annoncer que le peroxide plongé dans l'eau acquerrait une polarité électrique analogue à celle de la tourmaline, quand on éleve ou l'on abaisse sa température. J'avais d'abord interpreté ainsi ce phénomène; mais en analysant toutes les circonstances de sa production, j'ai reconnu que l'effet pouvait être attribué à une petite couche d'humidité qui se trouvait adhérente à la surface dans la partie inférieure et non à la partie supérieure; car on peut reproduire aisément cet effet, en appliquant à deux points du minéral, qui ne donnent pas ordinairement de courant, les deux bouts du fil du multiplicateur dont l'un a été plongé préalablement dans l'eau, puis essuyé. La petite couche d'eau hygrométrique qui reste, suffit pour réagir sur le peroxide de manganèse et communiquer à ce dernier l'électricité positive;

tandis que le métal prend l'électricité négative de l'eau. Cette explication étant très-admissible, nous avons cru devoir la donner en même temps que l'autre qui tend à faire considérer le peroxide plongé dans l'eau comme possédant une polarité électrique, en raison de l'imparfaite conductibilité du premier. Suivant cette manière de voir, il faudrait supposer qu'il s'opère des décompositions successives d'électricité dans le minéral, comme dans les corps mauvais conducteurs que l'on électrise par un de leurs bouts. De nouvelles recherches fixeront les idées à cet égard.

Les faits que nous venons d'exposer, sont-ils favorables ou non à la théorie du contact, telle que l'a imaginée Volta? Les partisans et les adversaires de cette doctrine pourront également s'en emparer pour la défendre et la combattre. Quant à nous, quoique nous soyons disposés à reconnaître une origine purement chimique à l'électricité voltaïque, et que nous reconnaissions que l'eau puisse réagir sur le peroxide de manganèse, nous nous demandons quelle est la nature de l'action chimique que l'eau distillée exerce sur la plombagine et surtout sur l'anthracite, dont la force de cohésion est si grande, que cette substance résiste jusqu'à un certain degré à l'action du feu? Dans l'impossibilité de répondre à cette question, nous émettons de nouveau l'opinion que nous avons déjà soutenue, qu'il peut très bien se faire qu'il y ait dégagement d'électricité, dans le contact de deux corps, quand leur attraction est suffisante pour troubler l'équilibre naturel des molécules en présence, et non pour vaincre la force de cohésion, qui s'oppose à leur combinaison. L'expérience suivante tend encore à confirmer

cette conjecture. Opérons avec une lame d'or et une lame de platine, l'une et l'autre en communication avec avec le multiplicateur. Plongeons-les dans de l'eau ordinaire ; si les deux surfaces sont très nettes, il n'y a pas de courant ; en ajoutant quelques gouttes d'acide nitritrique, interrompant le circuit et le refermant aussitôt, il en est encore de même, conformément au principe que nous avons établi il y a long-temps, qu'il n'y a jamais de courant électrique, à moins que l'un des corps ne soit attaqué chimiquement. Au lieu de refermer le circuit aussitôt, laissons-le ouvert, on aura une déviation de 5 à 6 degrés, qui sera produite par une décharge instantanée, analogue à celle que nous avons obtenue avec les minéraux. La direction de ce courant annonce que l'eau légèrement acidulée a pris l'électricité positive, comme si elle avait attaqué l'or, et cependant nous ne connaissons pas en chimie d'action de ce genre. Il faut donc qu'elle soit si faible qu'il n'y ait pas de produits formés appréciables.

Quoi qu'il en soit, si nous remontons à la cause qui retient accolés les atomes les uns aux autres dans les combinaisons, on conçoit, d'après les propriétés que nous venons de faire connaître, qu'elle soit électrique, puisque ces atomes, par le fait des affinités, étant capables d'acquérir des charges électriques qui subsistent malgré le contact, peuvent rester unis ensemble par suite de l'attraction réciproque des deux électricités.

D'un autre côté, si nous jetons les yeux sur les formations de la terre, nous voyons que le peroxide de manganèse se présente en grandes masses, l'anthracite en dépôts puissans et la plombagine en amas plus ou moins

volumineux. Lorsque toutes ces masses sont en contact avec l'eau, il se produit nécessairement des phénomènes semblables à ceux que nous avons décrits, lesquels doivent donner naissance avec le temps à des effets géologiques dont nous ne pouvons encore apprécier ni l'étendue ni la conséquence. Il faut en appeler à l'observation pour savoir à quoi s'en tenir à cet égard.

Passons à la formation du carbonate hydraté de cuivre.

Nous avons fait connaître l'année dernière un procédé très simple, purement chimique, à l'aide duquel on forme facilement ce composé. Ce procédé consiste à placer un morceau de calcaire grossier dans une dissolution étendue de nitrate de cuivre. L'excès d'acide réagit sur le calcaire, il se dépose dessus des cristaux aciculaires de sous-nitrate de cuivre. On plonge ensuite ce morceau dans une solution de bicarbonate de soude, laquelle, en réagissant sur le sous-sel, donne naissance à un double carbonate de soude et de cuivre, que l'on traite ensuite par une dissolution de sulfate de cuivre. Cette dissolution décompose le double de carbonate, il en résulte du sous-sulfate de cuivre et du carbonate de cuivre qui cristallisent l'un et l'autre en petites aiguilles, et du sulfate de soude qui reste dissous.

Cette méthode des doubles transformations peut être mise en usage en électro-chimie : prenons un tube recourbé en U, rempli dans sa partie inférieure d'argile humide ; mettons dans l'une des branches une solution de bicarbonate de soude, dans l'autre une solution de sulfate de cuivre, et plongeons dans chacune d'elles l'un des bouts d'une lame de cuivre. Le bicarbonate, en réagissant d'une part sur le métal et de l'autre sur le sul-

fate par l'intermédiaire de l'argile humide, détermine un courant qui rend négatif le bout plongeant dans le sulfate. Ce dernier est décomposé, le cuivre se précipite, il y a transport d'oxigène et d'acide sulfurique de l'autre côté, d'où résulte un double carbonate de cuivre et de soude et du sulfate de soude qui reste dissous. Quand la la lame est recouverte de cristaux de double carbonate, on enlève la solution de bicarbonate et on la remplace par de l'eau. Dans ce cas, il y a encore production d'effets voltaïques, mais leur intensité est moins forte que précédemment; l'oxigène et l'acide sulfurique arrivent du tube négatif; l'un oxide de nouveau le cuivre, l'autre décompose le double carbonate; il y a formation de sulfate de soude, de carbonate de cuivre qui cristallise, et dépôt cristallisé du même composé qui provient de la décomposition du double carbonate.

On voit sur-le-champ que ce procédé peut être employé dans une foule de cas pour former des composés insolubles.

Sur les Combinaison du Phosphore avec l'Hydrogène;

PAR M. LEVERRIER.

Les combinaisons si remarquables du phosphore avec l'hydrogène ont été soumises à de nombreuses investigations par des chimistes distingués. On ne peut toute-

fois se dissimuler, en étudiant les différentes recherches dont ces corps ont été l'objet, que leur histoire ne soit demeurée obscure en plus d'un point important. Leur analyse même peut-elle être considérée comme complète, lorsqu'on voit dans plusieurs ouvrages célèbres assigner aux mêmes composés des proportions tout-à-fait inverses? L'altération du gaz inflammable n'est-elle pas le plus souvent une véritable énigme?

En présence d'une question si délicate, j'aurais gardé le silence si je n'avais eu qu'à proposer de nouvelles analyses; mais ayant été conduit à considérer le gaz inflammable, comme un composé mixte, je suis parvenu à en séparer une nouvelle combinaison d'hydrogène et de phosphore, qui m'a permis de donner une explication satisfaisante de quelques phénomènes. J'ai cru alors pouvoir faire connaître mon travail. Il ne comprendra que des résultats fort simples et des essais peu compliqués. J'excepte de cette simplicité une série d'expériences par le chlore. Quoiqu'elles ne m'aient point donné de résultat bien satisfaisant, j'ai cru devoir en conserver quelques traces pour épargner une répétition d'essais inutiles, qui n'ont pas toujours été exempts de danger. Je commencerai par examiner l'hydrure de phosphore, dont l'existence nouvelle pourra expliquer les phénomènes bizarres qui entourent les hydrogènes phosphorés.

Hydrure de phosphore.

Dans un ballon en verre mince recueillons du gaz inflammable, en nous servant à cet effet d'eau bouillie: plaçons ensuite ce récipient à une lumière diffuse un peu

intense. Les parois intérieures ne tarderont pas à se recouvrir d'une matière amorphe de couleur jaune serin; cette matière peut être rassemblée, séchée et chauffée au contact de l'air, jusqu'à une température de 140°, sans éprouver de combustion, sans même devenir lumineuse dans l'obscurité. On doit en conclure que le phosphore est là engagé dans une combinaison particulière qui ne peut être qu'un oxide ou un hydrure.

Pour décider entre ces deux hypothèses, on introduit la matière bien sèche dans un tube étroit, dont le fond est effilé, puis on recourbe l'autre extrémité de manière à recueillir le gaz qui pourrait se dégager. L'air est ensuite chassé du tube par un courant d'acide carbonique; opération facile, au moyen de la partie effilée de ce tube : quand l'acide carbonique est introduit, on ferme au chalumeau. Chauffant alors la matière à la lampe à alcool; le phosphore est revivifié, et vient se condenser dans une autre portion du tube : en même temps il se dégage un gaz qu'on reconnaît être de l'hydrogène, après qu'on a séparé l'acide carbonique par la potasse; cet hydrogène serait tout-à-fait exempt de phosphore, si l'on plaçait dans la partie chauffée du tube de la tournure de cuivre bien décapée. Dans tous les cas, on doit conclure de cette expérience que le corps qui y est soumis consiste en une combinaison particulière d'hydrogène et de phosphore.

Préparation. On se procure l'hydrure de phosphore dans un état de pureté parfaite, en rassemblant la petite quantité de cette matière que le gaz inflammable abandonne quand le soumet à l'action de la lumière. Pour préparer ce gaz, j'emploie une bouillie de chaux assez chargée de phosphore, et je n'élève la température du

mélange qu'au plus bas degré auquel la réaction peut avoir lieu. Le gaz est recueilli avec de l'eau bouillie et encore chaude, dans des ballons de verre qu'on abandonne ensuite, le col plongé dans l'eau, à une lumière diffuse un peu intense. Lorsque le dépôt jaune, qui se forme, cesse d'augmenter, et que le gaz a perdu la propriété de s'enflammer au contact de l'air, on recueille la couche qui tapisse l'intérieur des ballons. Dans le cas où l'eau employée aurait retenu un peu d'air, il faudrait laver la matière par décantation, pour la priver d'une petite quantité d'acide qui se serait formée.

Pour procéder alors à la dessication, on commence par se débarrasser de la majeure partie de l'eau en employant encore la décantation ; le reste ne peut être chassé que par évaporation, le filtre rendant impure une matière floconneuse qu'on n'a jamais qu'en petite quantité. Enfin, dans cette évaporation on ne doit pas dépasser la température de 50° ; car, lorsqu'on fait bouillir dans l'eau, pendant long-temps, l'hydrure de phosphore non encore desséché, il finit par se transformer en une poudre pesante qui paraît être de l'oxide de phosphore. Or, un peu de cet oxide rendrait le dosage de l'hydrogène singulièrement fautif, puisque non-seulement il ne donnerait pas d'hydrogène, mais qu'au contraire il absorberait une portion de l'hydrogène fourni par l'hydrure.

Toutes ces précautions rendent la préparation de l'hydrure de phosphore excessivement longue et fastidieuse. Nos efforts pour nous le procurer autrement, dans un état convenable de pureté, ont été inutiles.

Propriétés. Ainsi préparé, l'hydrure de phosphore est solide, floconneux ; mais cependant plus dense que l'eau.

Il est d'un jaune serin, plus beau que si l'on avait soumis sa formation à l'action directe du soleil, quoique dans les deux cas il ait la même composition. Il n'a point de saveur, et n'a qu'une légère odeur de phosphore.

Il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool. Quand il n'a point été séché, et qu'on l'expose dans l'eau parfaitement privée d'air à la lumière du soleil, il disparaît peu à peu. L'eau devient acide, et il se dégage de l'hydrogène qu'on peut aisément recueillir. Ce gaz provient non-seulement de l'hydrure décomposé, mais encore de l'eau dont l'oxigène a servi à acidifier le phosphore. Si donc on voulait préparer l'hydrure de phosphore en soumettant le gaz inflammable à la lumière directe du soleil, il faudrait retirer les ballons en temps convenable; car la couche jaune, qui se dépose d'abord rapidement, aurait entièrement disparu après quatre ou cinq jours de soleil.

Au contact de l'air, la température de l'hydrure peut être portée jusqu'à 140° ou 150°, sans qu'il s'enflamme: ce point varie avec son état de division. Dans l'acide carbonique, on peut le chauffer jusqu'à 175°, sans qu'il perde son hydrogène; mais au delà, la séparation des élémens s'effectue.

Le chlore le transforme en acide hydro-chlorique et en chlorure de phosphore. Une goutte d'acide nitrique fort l'enflamme sur-le-champ, et il brûle avec une longue flamme. Il suffit d'élever la température jusqu'à 30° ou 40°, pour que l'acide nitrique faible le dissolve.

Les dissolutions de cuivre, d'argent, etc., le décomposent en donnant lieu à des phosphures plus riches en phosphore que ceux obtenus par les gaz phosphorés.

Analyse. Elle s'exécute facilement, au moyen d'un appareil semblable à celui qu'on emploie pour mesurer l'acide carbonique dans les analyses végétales. Seulement il faut remplacer l'oxide cuivrique par de la tournure de cuivre bien décapée, et commencer l'expérience avec une atmosphère intérieure d'acide carbonique. Une chaleur peu élevée suffit pour dégager tout l'hydrogène à l'état de gaz parfaitement pur, à cause de la présence du cuivre. Les poids successifs du tube font connaître la quantité de matière soumise à l'essai, et le poids du phosphore qu'elle contient : l'augmentation du volume du gaz, due à de l'hydrogène, fait connaître le poids de ce dernier. Or, l'expérience m'a ainsi conduit à une composition moyenne qu'on peut exprimer par les nombres suivans :

Hydrogène.....	6,2398
Phosphore.....	195,0000

c'est-à-dire que l'hydrure de phosphore contient un atome d'hydrogène uni à un atome de phosphore. Sa formule atomique est donc *H Ph.*

L'exactitude de cette analyse repose sur l'appréciation de l'hydrogène par son volume. Si l'on n'avait pu mettre ce gaz à découvert, son poids si minime eût toujours laissé des doutes.

Le phosphore pourrait d'ailleurs être dosé directement en le transformant par l'acide nitrique en acide phosphorique ; c'est un moyen de vérification que je n'ai pas négligé.

Le mode de préparation que j'ai indiqué n'est pas le seul qui donne naissance à de l'hydrure de phosphore.

Ce composé se produit encore dans plusieurs circonstances, et surtout quand on fait passer du chlore dans un excès d'hydrogène phosphoré. Si le chlore est affaibli par un volume égal d'acide carbonique, il précipite une substance jaune, soluble dans l'acide nitrique, parfaitement exempte de chlore, après qu'on l'a lavée, et ne donnant par la chaleur que de l'hydrogène et du phosphore. Mais le corps ainsi produit est si divisé, qu'il est à peine possible de le recueillir. Pour pouvoir le rassembler, il faut employer du chlore plus concentré, et alors la haute chaleur, dégagée par chaque bulle, met à nu du phosphore; et, si les gaz sont humides, de l'oxide de phosphore. Celui-ci, quand on veut faire l'analyse par le cuivre, laisse sur le verre de grandes taches rouges. L'hydrure, desséché sur du papier, ne peut alors supporter une température de 40° à 50° sans s'enflammer.

Composés gazeux.

Le mode d'analyse que j'ai suivi à leur égard est très simple, et il est en même temps susceptible d'une grande exactitude. Il repose entièrement sur la propriété qu'a le cuivre métallique d'absorber leur phosphore, avec le secours de la chaleur, et de laisser le gaz hydrogène parfaitement pur. Cette action ne demande même qu'une température inférieure à celle qu'exige l'oxide cuivrique pour sa réduction par l'hydrogène; on s'en assure aisément en exécutant les deux opérations comparativement dans une même source de chaleur, dont on peut accroître progressivement l'intensité.

Pour procéder avec sûreté à l'analyse d'un gaz phosphoré, que nous supposerons toujours mêlé à de l'hydrogène libre, on prend un tube de verre d'un diamètre de 8 à 10 millimètres, et on l'effile à l'une de ses extrémités. On en remplit alors trois décimètres environ avec de la tournure de cuivre, et on effile l'extrémité qui restait ouverte. Ces deux extrémités effilées sont ensuite coupées, et on arrondit les sections à la lampe, afin qu'aucun éclat ne puisse se perdre. Il est convenable d'amincir ainsi le tube, parce qu'on y adapte plus facilement des bouchons, et qu'on n'est point exposé à perdre des parcelles de cuivre. Soumettant alors le cuivre à un courant d'hydrogène sec, on chauffe dans toute l'étendue du tube, afin de bien décaper et d'enlever la vapeur d'eau qui se forme. On laisse refroidir et on pèse le tube de verre avec le cuivre qu'il contient.

Cela fait, on adapte à l'une des extrémités effilées un tube propre à recueillir le gaz. Par l'autre extrémité, on introduit une atmosphère d'acide carbonique pur; puis on y adapte un appareil propre à amener avec régularité un volume connu du gaz qu'on veut analyser. Le cuivre est alors porté dans toute son étendue à une température de 300° environ, et l'on fait passer dessus l'hydrogène phosphoré. L'action marche avec rapidité, et en une heure et demie on peut ainsi traiter complétement plus d'un litre de gaz. Quand celui-ci est entièrement passé, on chasse par un nouveau courant d'acide carbonique pur l'hydrogène qui resterait dans le tube d'essai; puis on laisse refroidir. Pour être certain que la décomposition de l'hydrogène phosphoré a été complète, on s'arrange de façon que le cuivre ne perde en

rien de son éclat dans la partie opposée à celle qui amène le gaz : il faut d'ailleurs qu'en brûlant plus tard l'hydrogène recueilli, il ne donne point de trace d'acide phosphorique.

L'hydrogène recueilli est alors débarrassé de l'acide carbonique, au moyen de la potasse, et on mesure le volume restant. Ce volume, corrigé de la température, de la pression barométrique et de la vapeur d'eau, fournit, par sa comparaison avec le volume primitif du gaz, l'accroissement que celui-ci a pris pendant sa décomposition.

Le tube de verre est pesé de nouveau, et de son poids actuel on retranche le poids qu'il avait avant l'essai. La différence représente le phosphore contenu dans le gaz.

Ces données suffiraient pour conclure le rapport du phosphore à l'hydrogène, si l'on admettait que le gaz analysé contient une fois et demie son volume d'hydrogène. Car en doublant l'accroissement de volume obtenu dans l'expérience, on aurait le volume réel de l'hydrogène phosphoré pur, soumis à l'essai, indépendamment de l'hydrogène libre qui y est mélangé. En triplant ce même accroissement, on aurait le volume de l'hydrogène réellement combiné, et l'on comparerait son poids à celui du phosphore.

Mais on peut à l'ordinaire déterminer, au moyen du sulfate de cuivre, la quantité d'hydrogène libre qui existe mélangé à l'hydrogène phosphoré, et alors l'analyse donne à la fois et la contraction et le rapport des élémens.

J'expose actuellement les résultats auxquels m'a conduit cette méthode. On voit qu'elle permet d'opérer sur

des volumes de gaz considérables, et d'atténuer par conséquent les erreurs de l'observation autant qu'on le désire.

Gaz spontanément inflammable.

Nous venons de dire qu'on peut apprécier la quantité de gaz pur, employée dans une même expérience, soit en la calculant par l'hypothèse que l'accroissement de volume est égal à la moitié du volume primitif, soit en l'estimant directement, au moyen du sulfate de cuivre. Or, le volume obtenu par ces deux moyens, dans l'analyse du gaz inflammable, n'est pas tout-à-fait le même. Il paraît, terme moyen, varier du premier mode de calcul au second, dans le rapport de 937 à 925. Cette différence qui correspond à une contraction un peu plus grande que celle admise, pourrait être, sans inconvénient, attribuée à une erreur d'observation. On reconnaîtra plus tard qu'elle peut provenir de la composition mixte du gaz.

Le rapport du phosphore à l'hydrogène peut être représenté, d'après une moyenne, entre les mêmes expériences par :

Hydrogène.....	18,7194
Phosphore.....	201,11

ce qui donne trois atomes d'hydrogène, et un peu plus d'un atome de phosphore. D'ailleurs, pour une même quantité d'hydrogène, la quantité de phosphore paraît plus ou moins grande, selon que le gaz est plus ou moins inflammable. Elle peut varier depuis 198 jusqu'à 205 ; mais en restant toujours supérieure à l'atome 196,14 du phosphore.

Si l'on rapproche ces nombres du mode de préparation que j'ai donné pour l'hydrure de phosphore, et de la composition de ce dernier, il ne me semble point possible d'attribuer à une erreur d'expérience l'excès variable de phosphore auquel conduit l'analyse. Il devient au contraire très probable que cet excès est dû à ce que le gaz inflammable n'est point un composé distinct, et qu'il est formé de gaz phosphure tri-hydrique mélangé, à un phosphure plus riche que lui en phosphore. L'expérience suivante confirmera cette prévision.

J'ai pris à une même source deux volumes de gaz inflammable, et je les ai exposés tous deux, *en contact avec un peu d'eau*, à la lumière du soleil. Le premier de ces volumes devait me servir à déterminer la quantité proportionnelle du précipité qui se produisait. Le second était destiné à me fournir la composition du gaz qui reste après que la lumière solaire a exercé toute son action. La présence de l'eau est ici nécessaire, comme nous le prouverons plus tard, pour que le soleil agisse complétement et avec facilité. Après la réaction, on peut priver les gaz de leur humidité, au moyen du chlorure de calcium, ou bien en tenir compte par le calcul, en même temps qu'on opère les autres corrections.

La proportion d'hydrure de phosphore donnée par le gaz inflammable est fort difficile à déterminer; car sa précipitation, n'étant complète que par la réunion de la lumière et de l'eau, et sa décomposition commençant sous cette même influence, il est à peu près impossible de le recueillir tout entier : d'ailleurs il est si léger qu'une grande portion traverserait le filtre. Le meilleur moyen est, après avoir employé dans sa préci-

pitation de l'eau parfaitement privée d'air, de faire bouillir celle-ci pour chasser l'hydrogène phosphoré qu'elle pouvait tenir en dissolution. On y ajoute alors de l'acide nitrique, qui transforme l'hydrure en acide phosphorique : celui-ci est fixé par de l'oxide de plomb ; et d'après son poids et la composition connue de l'hydrure de phosphore, on évalue le poids de ce dernier. La proportion qui en résulte varie depuis $\frac{1}{10}$ jusqu'à $\frac{1}{40}$ du poids total du gaz, selon que celui-ci est plus ou moins inflammable. Nous adopterons la proportion de $\frac{1}{6}$, qui est comprise entre ces résultats extrêmes.

Avant d'analyser le gaz restant, je me suis assuré que l'action du soleil était complète. Pour cela, j'en ai fait passer dans une éprouvette avec un peu d'eau non aérée, et je l'ai de nouveau exposé au soleil ; il n'y a eu en vingt-quatre heures aucune trace de précipité. Une autre portion soumise au soleil avec de l'eau aérée n'a pas donné, après le même laps de temps, les traces les plus légères d'acide : j'ai donc regardé ce gaz comme pur, et le mode d'analyse exposé m'a fait voir :

1° Qu'il contenait un volume et demi d'hydrogène ;

2° Que l'hydrogène et le phosphore y étaient dans des proportions marquées par les nombres suivans :

Hydrogène.....	18,7194
Phosphore.....	197,01

ce qui représente sensiblement trois atomes d'hydrogène et un atome de phosphore.

Nous admettons donc que le gaz inflammable n'est point un composé pur, mais qu'après l'avoir dépouillé de l'hydrure de phosphore HPh, il donne un corps à

proportions bien définies ; c'est le gaz phosphure tri-hydrique, dont la formule est $H^3 Ph$.

Nous remarquerons d'ailleurs que vingt-neuf parties de ce gaz tri-hydrique, et une partie d'hydrure, donneraient un mélange dans lequel l'hydrogène et le phosphore seraient à peu près dans les proportions indiquées par l'analyse directe du gaz inflammable.

Gaz provenant de l'acide phosphoreux.

Les résultats sont ici très nets. L'expérience montre qu'un volume de gaz contient un volume et demi d'hydrogène ; et que l'hydrogène et le phosphore peuvent y être représentés par les nombres suivans :

Hydrogène.....	18,7194
Phosphore.....	196,60

et puisque l'atome de phosphore est 196,14, on peut admettre la composition $H^3 Ph$. Le gaz fourni par l'acide phosphoreux ne diffère donc point de celui qui provient de l'action du soleil sur le gaz inflammable.

La composition des phosphores hydrogénés étant ainsi fixée par des nombres qui me semblent concluans, je vais essayer de caractériser nettement les circonstances auxquelles se rapporte l'altération du gaz inflammable. Il me suffira, à cet effet, de rétablir l'action d'un agent sur lequel il ne paraît pas qu'on ait porté une attention suffisante : je veux parler de la lumière. On sait depuis long-temps que les rayons directs du soleil

peuvent altérer rapidement le gaz inflammable. Or cette propriété doit s'étendre à la lumière diffuse avec quelques modifications, et ce fait si simple fera disparaître de l'histoire du gaz inflammable les anomalies qu'elle présente.

Prenons deux ballons en verre mince, et remplissons-les d'eau rigoureusement privée d'air, ce qui exige qu'on la fasse bouillir dans les ballons mêmes; faisons-y passer ensuite du gaz bien inflammable, plongeons profondément les cols dans le mercure, afin d'éviter toute communication avec l'air, et plaçons aussitôt ces ballons dans une obscurité complète : ils pourront rester dans cette situation autant de jours qu'on le voudra, sans donner le plus léger dépôt d'hydrure, sans que le gaz perde en rien la propriété de s'enflammer spontanément au contact de l'air.

Mais retirons un de ces ballons, et plaçons-le à une lumière *diffuse*, même assez faible, tandis que le second restera dans l'obscurité : au bout de deux heures, l'eau du premier sera devenue entièrement jaune. Cette altération qui commencera par le gaz dissous, s'étendra ensuite aux autres portions, et, selon que la lumière sera forte ou faible, il suffira de quelques heures, ou il faudra plusieurs jours pour que le gaz ait perdu entièrement la propriété de s'enflammer au contact de l'air. Cependant le gaz du ballon qui est resté plongé dans l'obscurité n'aura rien éprouvé dans cet intervalle, et on pourra le conserver ainsi indéfiniment.

Si la lumière diffuse était trop faible, et si le flacon dans lequel on expose le gaz était en verre un peu épais, l'expérience pourrait ne pas réussir. Ainsi, dans un

flacon épais, à la lumière diffuse, et sur l'eau privée d'air, j'ai conservé en hiver du gaz inflammable pendant trois mois ; mais au mois de mai, la lumière étant devenue plus intense, ce gaz a fini par s'altérer.

Ces diverses remarques montrent que l'eau privée d'air ne peut, sans le secours de la lumière, altérer le gaz inflammable. L'action de la lumière est à son tour singulièrement favorisée par la présence de l'eau, quoique celle-ci ne paraisse pas tout à fait indispensable à la production du phénomène. On sait depuis long-temps que le gaz inflammable bien sec n'éprouve aucune altération à la lumière diffuse. J'ai d'ailleurs, pendant le mois de juin, conservé plusieurs jours sous une forte lumière directe, dont la durée peut être évaluée à 60 heures, du gaz inflammable *bien sec*, sans qu'il ait subi d'altération. L'intérieur de la cloche se recouvrait cependant d'une légère couche jaune, et plus tard le gaz a fini par ne plus brûler ; mais il a toujours continué à répandre des vapeurs blanches au contact de l'air, et le soleil n'a pu le purifier entièrement qu'après l'addition d'une petite quantité d'eau. Si au contraire on introduit l'eau dès le commencement de l'essai, le gaz peut cesser de brûler au bout de deux ou trois heures ; il pourra suffire de huit à dix heures pour qu'il ne donne plus de fumée au contact de l'air : l'influence de l'eau n'est donc point douteuse. Sans la lumière elle ne peut rien, mais sans elle la lumière diffuse ne peut rien à son tour, et la lumière directe n'agit qu'avec difficulté et incomplètement.

En répétant ces expériences, on doit prendre garde que la couche jaune qui tapisse l'intérieur du ballon,

ne vienne à préserver le gaz de l'action de la lumière ; car si à cette époque le gaz jouit encore de la propriété de s'enflammer à l'air, et qu'on opère à la lumière diffuse, l'altération pourra bien ne pas continuer. Pour remédier à cet inconvénient, qui empêcherait d'opérer avec sécurité dans la préparation de l'hydrure de phosphore, il est convenable de ne pas remplir entièrement les ballons de gaz, mais d'y laisser un peu d'eau. En les agitant alors de temps à autre, l'eau enlève la couche formée, et une autre se dépose. On évite par là des explosions dont le moindre inconvénient serait d'introduire de l'oxide de phosphore dans la préparation.

L'action de l'eau aérée dans l'obscurité mérite aussi d'être remarquée. Comme elle ne peut attaquer que les portions successives du gaz qui se dissolvent, elle agit beaucoup plus lentement que la lumière ; peu à peu elle brûle une portion de l'hydrure de phosphore et précipite l'autre. Le gaz phosphure tri-hydrique ne paraît pas attaqué dans cette circonstance.

Revenant actuellement sur nos pas, rapprochons des analyses des gaz phosphorés les circonstances qui donnent lieu à la précipitation de l'hydrure de phosphore, et qui sont les mêmes que celles dans lesquelles s'altère le gaz inflammable. La réunion de ces faits nous portera naturellement à penser que, dans ce gaz, l'inflammation spontanée au contact de l'air est due à la présence d'un phosphure hydrique particulier, qui, par l'action de la lumière, laisse précipiter de l'hydrure de phosphore. D'après des expériences dues à M. Gay-Lussac, la lumière paraît agir dans beaucoup de cas comme une température de 150° à 155°, et il semble en être à peu près

ainsi dans la question qui nous occupe. L'hydrure de phosphore est d'abord précipité par la chaleur, puis, par une chaleur plus forte, le gaz phosphure tri-hydrique s'altère lui-même.

On peut encore se demander si l'hydrure de phosphore prend naissance par l'action de la lumière, ou bien s'il était préalablement formé et simplement tenu en suspension, et comme dissous par du gaz phosphure trihydrique. Cette dernière hypothèse nous semble inadmissible. Il paraîtrait en effet bizarre qu'un corps solide qui se décompose par la chaleur avant sa volatilisation, pût être ainsi, à la température ordinaire, tenu en suspension par un gaz : et de plus, il faudrait supposer que ce même corps qui, dans l'état d'isolement, ne s'enflamme qu'à une température élevée, peut, tenu en suspension, s'enflammer à la température ordinaire. Nous croyons, au contraire, pouvoir admettre que l'hydrure de phosphore n'existe point tout formé dans le gaz inflammable, et qu'il ne prend naissance que par l'action de la lumière. Les considérations suivantes nous semblent, à défaut de preuves directes, donner à cette opinion un grand degré de probabilité.

L'analyse indiquant toujours un excès notable de phosphore dans le gaz inflammable, il est impossible de supposer que ce corps soit un composé unique et homogène : il dérogerait aux lois simples des rapports chimiques. La faiblesse du précipité produit par la lumière vient à l'appui de cette assertion. Il faut donc que dans le gaz inflammable le gaz phosphure tri-hydrique soit mélangé avec un phosphure moins hydrogéné que lui. Ce phosphure ne pouvant être le phosphure monohydrique qui

est solide, on est conduit à penser que ce doit être le phosphure bi-hydrique, dont la formule atomique est $H^2 Ph$. Ce phosphure, qui correspondrait à l'acide hypophosphoreux, serait gazeux et susceptible de s'enflammer au contact de l'air. Soumis à l'action de la lumière, il se décomposerait en phosphure monohydrique et en phosphure tri-hydrique. Ce serait donc un composé très peu stable, comme l'oxide nitrique auquel il correspond.

Il ne paraît point facile d'opérer la séparation des gaz bi-hydrique et tri-hydrique qui sont compris dans le gaz inflammable; car ces deux composés doivent avoir la plus grande analogie. On peut cependant se former une idée approchée des quantités respectives de ces gaz qui entrent dans le gaz inflammable, en admettant que celui-ci donne $\frac{8}{30}$ de son poids d'hydrure de phosphore. Il doit contenir $\frac{1}{15}$ environ de son poids de gaz bi-hydrique, proportion qui varie toutefois suivant la température à laquelle le gaz a été formé.

Parmi les propriétés les plus remarquables des hydrogènes phosphorés, on doit compter leur union avec les acides, et surtout avec l'acide hydriodique: ce fait, observé pour la première fois par M. Gay-Lussac, a été plus tard étudié par M. Houton-Labillardière; cet habile chimiste arriva aux conséquences suivantes: qu'un volume de gaz non inflammable sature un volume d'acide hydriodique; qu'un volume de gaz inflammable sature deux volumes d'acide hydriodique.

La première de ces combinaisons $HI + H^3 Ph$ à vo-

lumes égaux, est entièrement semblable aux sels d'ammoniaque. Quant à la seconde, elle paraît au premier abord tout à fait contraire à la faible différence que nous avons admise entre le gaz inflammable et le gaz provenant de l'acide phosphoreux. Mais ne serait-il point possible que, puisqu'il existe aussi une combinaison d'un volume d'ammoniaque avec deux volumes d'acide hydriodique, une circonstance en apparence négligeable, eût fait obtenir dans le second cas un sel avec excès d'acide? Nous ne pouvons répondre à cette question; mais nous donnerons une analyse que nous avons faite à la température de 12°, et qui nous a fourni des volumes d'acide hydriodique et de gaz inflammable aussi peu différens que la composition mixte de ce dernier peut le permettre.

Nous avons opéré chaque fois sur environ deux grammes de matière. En mesurant directement le volume de l'hydrogène phosphoré, et en déduisant celui de l'acide hydriodique du poids correspondant en iodure d'argent, nous avons trouvé pour composition :

Hydrogène phosphoré..	279,62 vol.
Acide hydriodique.....	284,00

L'acide hydriodique doit être en léger excès, à cause de la présence du phosphure bi-hydrique, qui paraît aussi susceptible de se combiner à cet acide. Au reste, on voit qu'on peut toujours admettre la même formule $HI + H^3 Ph$, et cette analyse se joint aux précédentes pour montrer qu'il n'y a pas lieu de distinguer les com-

binaisons données par le gaz inflammable de celles qu'on obtient au moyen du gaz provenant de l'acide phosphoreux : ces deux gaz se comportent tous deux comme l'ammoniaque.

Cette remarque suffisant à mon but actuel, j'abandonne ces composés qui pourront prendre un nouveau degré d'intérêt, si l'on parvient à mettre à découvert les mêmes faits pour les hydrogènes arséniqués.

Avant d'analyser les gaz phosphorés par le cuivre seul, j'avais tenté de le faire en les décomposant complétement par un excès de chlore. Ce ne fut qu'après un grand nombre d'essais que je parvins à conduire l'expérience sans danger, d'après une marche qu'il est inutile de rapporter puisque le cuivre la remplace avec avantage. Je dirai seulement, comme confirmation, qu'ayant opéré sur des volumes d'un litre environ, je suis arrivé à des résultats approchés de ceux que m'a fournis l'analyse par le cuivre. Je n'avais cependant osé en tirer aucune conclusion jusqu'à ce que l'examen de l'hydrure de phosphore m'ayant forcé d'exécuter la séparation de l'hydrogène par le cuivre, j'eus reconnu que cette méthode pouvait aisément s'étendre aux gaz, et donner leur composition avec toute la précision désirable. On pourrait encore l'appliquer avec avantage à l'analyse des hydrogènes arséniqués.

En résumé, nous admettons que l'hydrogène est susceptible de former, avec le phosphore, les combinaisons suivantes :

1° Un hydrure solide, dont la composition atomique est $H\,Ph$.

2° Un gaz altérable à la lumière, spontanément inflammable au contact de l'air, et qui n'a pu encore être isolé. Sa formule atomique est $H^2\,Ph$.

3° Un gaz inaltérable à la lumière, non inflammable au contact de l'air, et dont la formule atomique est $H^3\,Ph$.

4° Enfin, d'après M. Henri Rose, le phosphite plombique cristallisé, donne par la chaleur un gaz pentahydrique, dont la formule est $H^5\,Ph$.

Les combinaisons du phosphore avec l'oxigène, le chlore et l'hydrogène, fournissent donc trois séries relatives dans lesquelles il ne manque que deux sous-chlorures qui paraissent aussi exister. Si l'on rapproche la série des composés hydrogénés de la série d'oxidation du nitrogène, en forme un tableau

$\dot{N}$	$\ddot{N}$	$\dddot{N}$	$\ddddot{N}$
$H^3\,Ph^1$	$H^4\,Ph^2$	$H^5\,Ph^3$	$H^{10}\,Ph^2$

qui fournit une série complète de composés hydrogénés correspondant aux degrés d'oxidation de l'azote. Nous avons mentionné ce rapprochement, parce que la série d'oxidation du phosphore n'a point jusqu'ici conduit aussi complétement à cette conséquence.

Sur une Modification isomérique de l'Acide mucique ;

PAR M. MALAGUTI,

Chimiste attaché au laboratoire de recherches de la manufacture royale de porcelaine de Sèvres.

Quand on verse dans l'eau bouillante de l'acide mucique, tant qu'il s'en dissout, qu'on évapore la dissolution à siccité, qu'on traite le résidu par l'alcool, et qu'on abandonne celui-ci à une évaporation spontanée, on obtient une croûte cristalline dont la surface est parsemée de cristaux assez grands et assez prononcés pour qu'on ait pu reconnaître facilement des lames rectangulaires bien déterminées.

Ces cristaux ont une saveur acide bien plus que l'acide mucique, se dissolvent assez facilement dans l'eau bouillante, et moins facilement dans l'eau froide. Cent parties d'eau bouillante en dissolvent 5,8 parties, et cent d'eau à la température ordinaire en dissolvent 1,359 ; tandis que la même quantité d'eau bouillante ne dissout que 1,5 environ d'acide mucique.

On sait que l'acide mucique est insoluble dans l'alcool. Ainsi on peut supposer que ce qu'on obtient par l'alcool n'est pas de l'acide mucique, d'autant plus que sa solubilité dans l'eau n'est plus la même que celle de l'acide mucique. Cependant l'analyse et la capacité de

saturation donnent les mêmes résultats que pour l'acide mucique.

L'acide que j'ai analysé avait été desséché à l'air ; échauffé jusqu'à + 100° centigrades, il n'avait pas perdu sensiblement de son poids.

Premier exemple. 0^{gr},973 acide cristallisé brûlé avec le peroxide de cuivre ont donné 1^{gr},212 acide carbonique, 0^{gr},428 eau.

Deuxième exemple. 0^{gr},688 du même acide ont donné 0^{gr},866 acide carbonique, 0^{gr},300 eau.

La moyenne de ces deux analyses donne :

Carbone.....	34,62
Hydrogène.....	4,86
Oxigène.....	60,52
	100,00

La composition calculée de l'acide mucique est :

Carbone.....	34,72
Hydrogène.....	4,72
Oxigène.....	60,56
	100,00

Les deux compositions sont parfaitement identiques.

Il en est de même pour la capacité de saturation.

Premier exemple. 1^{gr},210 de sel à base d'argent ont laissé après la calcination 0,590 argent métallique.

Deuxième exemple. 0^{gr},913 même sel ont laissé après la calcination 0,445 argent métallique.

L'oxigène proportionnel à l'argent métallique est la huitième partie de l'oxigène contenu dans l'acide ; de sorte qu'en calculant l'analyse de l'acide d'après la capacité de saturation, on a pour le nouvel acide la formule suivante, qui est la même que celle de l'acide mucique ordinaire,

$$C^6\ H^{10}\ O^8.$$

En général, les réactions de cet acide, que j'appellerai acide *paramucique*, sont les mêmes, à cette différence près, que sous le même volume sa dissolution, contenant moins d'acide mucique que de l'autre acide, les réactions de celui-ci sont plus promptes et plus prononcées que celles du premier.

La seule exception à cette analogie de réaction des deux acides est la suivante :

Si on verse une dissolution d'acide mucique ordinaire sur une dissolution de protonitrate de mercure, il y a immédiatement un précipité blanc, très abondant et très léger, de sorte que la liqueur surnageante reste trouble pendant quelque temps. Si on fait l'expérience avec une dissolution d'acide paramucique, toutes choses égales d'ailleurs, on n'a pas le précipité immédiatement, mais peu à peu il s'en forme un grenu, pesant, qui laisse la liqueur surnageante très claire et très limpide. Il en est de même avec le nitrate d'argent. Une petite quantité de dissolution d'acide mucique précipite le nitrate d'argent en blanc, très abondamment et très rapidement, et le précipité a l'aspect muqueux. Au contraire, en versant même une grande quantité de dissolution saturée de l'autre acide, on obtient lentement

un précipité qui, loin d'être muqueux, a l'aspect caillebotté.

Ce que je viens de dire pour les acides comparés entre eux relativement à leur solubilité est exact aussi pour leurs sels, à une exception près; car les sels un peu solubles de l'acide mucique le sont toujours moins que les sels solubles de l'acide paramucique, pourvu qu'ils n'aient pas cristallisé dans leurs dissolutions aqueuses. Pour bien comprendre ceci, il faut connaître une propriété assez singulière de cet acide, propriété qui paraît constante même dans les sels solubles. Quand on fait une dissolution saturée d'acide paramucique dans l'eau bouillante, et qu'on la laisse refroidir, il y a nécessairement un dépôt; car la différence entre la solubilité à froid et la solubilité à chaud est considérable. Or, si on dessèche ce dépôt, on trouve qu'il n'est plus soluble dans l'alcool, que sa solubilité dans l'eau bouillante est à peu près la même que celle de l'acide mucique ordinaire; enfin il est redevenu acide mucique.

$2^{gr},798$ acide paramucique précipité par le refroidissement d'une dissolution bouillante n'ont abandonné à 50 gr. d'alcool bouillant que 0,003 de matière.

$24^{gr},796$ de dissolution aqueuse bouillante saturée d'acide paramucique préalablement cristallisé dans l'eau ont laissé après dessication un résidu qui pesait 0,421. L'acide mucique aurait laissé un résidu environ de 0,4, et l'acide paramucique non cristallisé dans l'eau aurait laissé un résidu de 1,239. Cette dernière expérience prouve qu'une fois que l'acide paramucique est précipité d'une dissolution aqueuse, il perd ses principales propriétés, et redevient acide mucique.

Si l'on a deux dissolutions aqueuses bouillantes, l'une d'acide mucique, l'autre d'acide paramucique, et qu'on les sature soigneusement avec de la soude, en laissant refroidir il y aura un précipité dans les deux dissolutions, lequel ne présente pas de différence pour la forme. Si on fait évaporer deux volumes égaux de ces deux dissolutions, on aura dans le résidu du mucate une quantité de sel qui représentera la solubilité du mucate de soude = 0,819 pour cent d'eau à + 19 centigrades, et on aura dans le résidu du paramucate une quantité de sel qui représentera la solubilité du paramucate de soude = 1,225 pour cent d'eau à + 19 centigrades. Mais si on cherche de nouveau la solubilité comparative dans l'eau de ces mêmes résidus, on trouvera que le rapport ne sera pas :: 1 : 1,5, mais bien :: 1 : 1,1. Le paramucate de potasse comparé au mucate offre les mêmes phénomènes. Cela prouve donc que même les sels solubles paramucates redeviennent généralement mucates une fois qu'ils ont cristallisé dans leurs dissolutions aqueuses.

Pour le paramucate d'ammoniaque voici ce que j'ai observé :

En parlant de la solubilité plus grande des paramucates, comparée à celle des mucates, j'ai dit qu'il y avait une exception. Cette exception est présentée par le paramucate d'ammoniaque. Si on neutralise avec de l'ammoniaque deux dissolutions saturées bouillantes d'acide paramucique et d'acide mucique, on verra que la première, même étant chaude, laisse précipiter des petites paillettes blanches de sel à base d'ammoniaque,

qui, regardées au microscope, présentent la forme de lames rectangulaires. L'autre dissolution, même par le refroidissement, ne laisse rien précipiter qu'après long-temps. A la rigueur cela ne prouverait pas que le paramucate d'ammoniaque fût moins soluble que le mucate, car comme il se trouve sous le même volume d'eau plus de paramucate que de mucate à cause de la plus grande solubilité de l'acide paramucique, on conçoit que le premier sel doit se précipiter, tout en ayant la même solubilité que l'autre sel.

Mais ce qui m'a prouvé la presque insolubilité du paramucate d'ammoniaque, c'est qu'une certaine quantité de ce sel bouillie long-temps dans l'eau distillée, n'a perdu qu'extrêmement peu de son poids, et l'eau décelait à peine la présence du sel par les réactifs, tandis que le mucate d'ammoniaque, sans être beaucoup soluble, l'est cependant d'un manière bien plus sensible.

L'acide paramucique soumis à la distillation sèche donne un acide pyrogéné qui ne diffère aucunement de l'acide pyromucique ordinaire. J'en ai fait l'analyse par l'oxide de cuivre, et pour $0^{gr},417$ d'acide pyrogéné sublimé j'ai obtenu 0,816 acide carbonique et 0,146 eau, d'où:

Carbone.....	54,10
Hydrogène.....	3,88
Oxigène.....	42,02
	100,00

Ces nombres donnent la formule de l'acide pyromucique cristallisé :

$$C^{10}\ H^{6}\ O^{4} + H^{2}\ O.$$

Il paraît donc que l'acide mucique, par la simple ébullition et évaporation, subit une modification moléculaire qui lui donne de nouvelles propriétés. Je pense que sa solubilité dans l'alcool, où il peut cristalliser d'une manière particulière, sa plus grande solubilité dans l'eau, solubilité qui se conserve même dans les sels, et quelques différences dans ses réactions comparées à celles de l'acide mucique, peuvent suffire pour faire considérer cet acide comme isomérique avec l'acide mucique, et le faire nommer acide *paramucique*.

Berzélius avait déjà remarqué qu'en évaporant rapidement une dissolution d'acide mucique il se forme une matière molle rougeâtre très acide, soluble dans l'alcool, et qui n'est ni acide mucique ni acide malique. Je crois que l'acide que je viens d'obtenir n'est pas le même que Berzélius a observé ; car, dans le résidu de l'évaporation, qui, d'ailleurs, n'a pas été rapide, je n'ai pas aperçu de matière ni molle ni rougeâtre.

Rapport sur un Mémoire de M. Juncker, ingénieur au Corps royal des Mines, concernant les Machines à colonne d'eau de la mine de Huelgoat, concession de Poullaouen (Finistère);

Commissaires, MM. Navier, Poncelet; Arago rapporteur.

« La mine de Huelgoat, partie de la concession de Poullaouen, renferme des sources excessivement abondantes. Leur eau est vitriolique; le gîte du minerai se trouve disposé de manière à rendre les opérations d'épuisement très compliquées. Heureusement le pays est sillonné en tous sens par des vallons où coulent des ruisseaux qui, à l'aide de canaux de dérivation, ont pu être conduits jusqu'au coteau dans lequel s'enfonce le filon métallique. Il a donc été possible de créer sur ce point de grandes chutes d'eau et même d'en augmenter beaucoup la hauteur utile, par le percement de longues galeries d'écoulement, partant du centre des travaux et débouchant dans la vallée voisine. Comme de raison, la force motrice qu'on s'est procurée ainsi, varie avec les saisons. Sa valeur moyenne est, par minute, de 23 mètres cubes d'eau tombant de 66 mètres, ce qui équivaut à environ 1520 mètres tombant d'un mètre.

« Cette puissance motrice, dans l'ancien système d'épuisement de Huelgoat, mettait en jeu des roues hydrauliques échelonées les unes au dessus des autres

sur le flanc de la montagne où la mine est située ; les roues, à leur tour, transmettaient le mouvement à trois *machines à tirans*. Ces machines, malgré leur belle exécution, ne donnaient que les vingt centièmes de la force motrice, et leur entretien annuel ne coûtait pas moins de 40000 francs. Ajoutons qu'en 1816, après une dépense de plus de 120000 francs, les trois machines réunies ne suffisaient plus à l'épuisement des sources. Les eaux envahissaient graduellement les travaux, et l'on pouvait calculer l'époque où ce bel établisement serait inévitablement abandonné.

« M. Juncker, auteur du mémoire dont nous rendons compte à l'Académie, fortifié de l'approbation de M. Baillet, inspecteur général des mines, n'hésita pas à proposer à la compagnie de Poullaouen de renoncer entièrement aux impuissans moyens mécaniques dont elle faisait usage, et de les remplacer par des machines à colonne d'eau. Après quelques hésitations des actionnaires, la proposition fut agréée, et M. Juncker se rendit en Bavière pour y voir fonctionner des machines de cette espèce, construites sous la direction de M. Reichenbach, et qui, malgré le peu que l'on savait alors de leur importance, semblaient mériter l'examen scrupuleux d'un homme de l'art.

« M. Reichenbach, que l'Académie a compté parmi ses correspondans, est principalement connu en France par les beaux instrumens d'astronomie et d'optique sortis du célèbre atelier de Benedicbauern ; les grandes et ingénieuses machines dont la Bavière et l'Autriche lui sont redevables, ne témoignent pas moins de la haute portée de ses conceptions industrielles, et de la fécondité

de son esprit inventif. M. Juncker, après avoir payé un juste et touchant tribut de reconnaissance à la mémoire de cet excellent homme, décrit succinctement les magnifiques établissemens de Saltzbourg.

« La Bavière, en 1825, produisait annuellement 75000 quintaux de sel. Une partie provenait de sources : elle était extraite par voie d'évaporation à l'aide des moyens connus ; l'autre, tirée d'abord d'une mine située dans la vallée de *Berchtesgaden*, était transportée à *Reichenhall*, où elle subissait une purification par dissolution. Mais le transport de ce sel gemme, quoique plus avantageux que ne l'aurait été celui du combustible dans la vallée étroite et peu boisée de Berchtesgaden, était cependant fort coûteux. D'après les idées de Reichenbach, ce système fut entièrement abandonné : c'est à l'état liquide, dans des tuyaux de conduite, et après avoir été convenablement élevé à l'aide de deux puissantes machines à colonne d'eau, que le sel est maintenant expédié par-delà les montagnes Abruptes, dernières ramifications des Alpes tyroliennes, qui séparent Berchtesgaden de Reichenhall. Ainsi le bois, qui ne peut être rendu liquide, ne va plus aujourd'hui chercher le sel ; c'est, au contraire, le sel qui marche de lui-même à la rencontre du bois.

« Nous regrettons que les bornes de ce rapport ne nous permettent pas de faire connaître en détail cette gigantesque entreprise. Nous dirons, toutefois, pour en donner une idée, que, dans son trajet, l'eau salée est soulevée à quatorze reprises différentes au moyen d'un pareil nombre de pompes foulantes mues par neuf machines à colonne d'eau et par cinq roues à

augets ; que l'une de ces premières machines, celle de la localité nommée Illsang, marche sous l'action d'une chute d'eau de plus de 100 mètres, et refoule l'eau salée d'un seul jet, à une hauteur verticale de 356 mètres ; que la conduite parcourue par la dissolution saline, entre la source et le point où l'évaporation s'opère, offre un développement de tuyaux d'une longueur de 109000 mètres ou de 27 lieues de poste ; enfin que le résultat utile, comparé à la dépense de force, atteint, sur divers points, la fraction de 72 centièmes. Quand il rapproche ce nombre du résultat qu'obtenaient, avec les anciennes machines à colonne d'eau, les ingénieurs Hoëll et Winterschmidt, le mécanicien étonné se demande naturellement quelles ont été, parmi les diverses innovations dues à Reichenbach, celles qui ont le plus contribué à une pareille amélioration. Suivant M. Juncker, il faudrait les ranger dans l'ordre suivant :

« L'adoption d'un régulateur à piston tellement construit, que les colonnes d'eau se meuvent, s'arrêtent sans chocs appréciables ;

« L'idée d'emprunter à la colonne d'eau motrice la force nécessaire pour faire agir le régulateur avec une précision presque mathématique ;

« L'emploi d'orifices d'admission et d'émission fort grands, de telle sorte que la veine fluide n'éprouve plus ni contractions ni vitesses excessives ;

« La disposition qui permet de faire agir directement la puissance sur la résistance, sans aucun intermédiaire de balanciers, leviers coudés, etc.

« La substitution, quelle que soit la hauteur de la colonne de refoulement, d'une pompe unique à la multi-

tude de pompes placées à divers étages dont on se servait jadis.

« L'examen minutieux de tant d'ingénieuses conceptions devait, de plus en plus, confirmer M. Juncker dans sa première pensée que les machines à colonne d'eau pourraient seules sauver les mines d'Huelgoat de la submersion complète dont elles étaient menacées; aussi se décida-t-il à prendre irrévocablement pour guide les travaux de Reichenbach. On aurait grand tort, toutefois, d'imaginer que le rôle de copiste, que s'attribue si modestement M. Juncker, fut exempt d'immenses difficultés ; il fallait, en effet, que la machine projetée eût une puissance prodigieuse, une puissance double au moins de celle que possède la machine déja citée d'Illsang. En Bavière, tout se trouve établi, maintenu, étayé au grand jour, dans un espace indéfini, sur un terrain solide : à Huelgoat, au contraire, la machine, la pompe, les tuyaux, devaient être placés ou plutôt suspendus dans un puits resserré, et le long duquel se rencontraient fréquemment des couches *ébouleuses*. Dans les établissemens bavarois, l'appareil moteur est immédiatement au dessus de la pompe foulante des eaux salées : en Bretagne, ces deux parties de l'appareil ne pouvant être que fort éloignées verticalement, il fallait pourvoir à l'équilibration de tiges très longues, très rigides et, dès lors, très pesantes, destinées à les réunir.

Ces dissemblances sur lesquelles nous n'insisterons pas davantage, suffiront à tous ceux qui se sont occupés de mécanique appliquée, pour qu'ils entrevoient combien de graves difficultés l'ingénieur de Huelgoat devait s'attendre à rencontrer sur sa route.

« Afin de ne pas abuser des momens de l'Académie, nous allons maintenant parcourir avec rapidité les questions traitées dans les divers chapitres du mémoire qu'elle a soumis à notre examen. Puisque le secours des figures nous manque, on nous permettra, toutefois, de dire avant d'entrer en matière, et cela avec l'espérance d'être compris de ceux même qui n'ont jamais vu une machine à colonne d'eau, que la forme et les mouvemens d'une semblable machine ressemblent complétement à ceux de la machine à vapeur ordinaire : ici c'est le ressort de la vapeur d'eau qui détermine les oscillations du piston, là ces mêmes oscillations sont engendrées par l'action, tantôt possible et tantôt supprimée, d'une longue colonne liquide dont la pression, évaluée en atmosphères, s'obtient en divisant sa hauteur verticale par $10^{m},4$ (32 pieds).

« Avant de faire exécuter ses appareils, M. Juncker avait à discuter les avantages respectifs des machines à colonne d'eau à simple et à double effet : il trouva qu'à Huelgoat les premières devaient obtenir la préférence. Le jaugeage des eaux d'infiltration lui apprit qu'il aurait chaque jour à extraire d'une profondeur de 230 mètres plus de 5000 mètres cubes d'eau. La force motrice dont il pouvait disposer dans le même temps résultait de plus de 30000 mètres cubes de liquide tombant de 61 mètres de hauteur; mais la masse des eaux d'infiltration est susceptible d'augmentation; à Huelgoat on a même toute raison de craindre une prochaine irruption de liquide; d'ailleurs une machine, quelle qu'en soit la construction, doit se déranger tôt ou tard; il fallait donc songer à en avoir deux, mais non solidaires.

« Partant de ces données générales, M. Juncker calcule le diamètre des pistons principaux, après avoir déterminé les limites pratiques de vitesse qu'on ne saurait dépasser dans ce genre de machines sans des inconvéniens graves. Ces diamètres, il les fixe à plus d'*un mètre*. Désormais c'est de la machine construite, de la machine en place, que M. Juncker nous entretiendra.

« Le premier objet dont il donne la description, est le régulateur hydraulique qui se trouve placé à côté du corps de pompe principal. Ce merveilleux appareil anéantit peu à peu, mais vers la fin de la course seulement, toute la vitesse dont le piston moteur est animé; il dispose ensuite ce dernier à reprendre sa marche par degrés insensibles. Ce sont les plus subtiles prescriptions de la mécanique rationnelle mises en pratique. Aussi à Huelgoat, disent avec l'auteur tous ceux qui ont visité l'établissement, il est impossible d'apercevoir sur aucun point la moindre manifestation matérielle de force vive, de chocs, de contre-coups ou de vibrations. Les mouvemens s'y effectuent avec un moelleux et un silence qu'aucune autre machine ne présente au même degré.

« Des parties organiques, M. Juncker passe à plusieurs dispositions qui, pour être secondaires, n'en méritaient pas moins une mention spéciale et détaillée, mais vos commissaires ne sauraient s'y arrêter sans dépasser les limites du rapport dont vous les avez chargés. Ils ne peuvent cependant se dispenser de dire quelques mots d'une partie fort essentielle de la machine d'Huelgoat que M. Juncker appelle le *balancier hydraulique*.

« La puissance des machines jumelles proprement dites placées près de l'entrée de la galerie d'écoulement se transmet aux pompes établies au fond de la mine par deux systèmes de tirans verticaux. Des considérations étrangères aux principes de l'art ont forcé l'ingénieur à construire l'un de ces attirails en bois. L'autre est en fer et ne pèse pas moins de 16000 kilogr. (environs 300 quintaux, anciennes mesures). A chaque mouvement descendant de la machine, cette masse de 16000 kilogrammes descend elle-même verticalement d'une longueur égale à l'amplitude de l'excursion du piston. Si l'on n'y avait pourvu à l'aide d'une équilibration convenable, pendant l'oscillation opposée de ce même piston, on aurait donc eu, et cela en pure perte, à soulever la chaîne. Son énorme poids se serait ainsi ajouté à celui de la quantité d'eau que le refoulement amène sans cesse dans le tuyau de la pompe d'épuisement.

« Après avoir posé le problème, M. Juncker se livre dans son mémoire à un examen minutieux des avantages et des inconvéniens de divers modes d'équilibration adoptés par les mécaniciens. Quant à vos commissaires, il leur suffira de dire que celui dont M. Juncker a fait usage est inhérent à la machine; qu'il agit sans aucun intermédiaire de corps solides et avec une continuité inaltérable, tantôt pour seconder la puissance, tantôt pour mettre un frein à la libre descente du piston et des chaînes, qu'il offre une sécurité absolue; nous ajouterons enfin, qu'il se fonde sur le principe même des machines à colonne d'eau et sur l'idée bien simple de placer tout l'appareil en contre-bas de la galerie d'écoulement. De cette manière, la colonne de chute étant allongée, la

force motrice se trouve avoir reçu l'accroissement nécessaire pour soulever l'attirail.

« Les pompes foulantes sont une invention si ancienne, si répandue; tant d'habiles mécaniciens ont eu intérêt à les perfectionner, que nous ne pouvions guère espérer de rencontrer quelque chose de neuf dans le chapitre où M. Jnncker a décrit celles de ses pompes qui, dans la machine d'Huelgoat, ramènent à la surface les eaux d'infiltration de la mine. Eh bien! nous avons été agréablement trompés, car l'auteur a trouvé le secret d'introduire diverses améliorations dans cette partie de son appareil. Aussi chacun y remarque-t-il maintenant le même moelleux, la même absence d'ébranlement et de bruit que dans la machine motrice, aussi le produit théorique de la pompe, calculé d'après l'amplitude des oscillations du piston et d'après son diamètre, ne surpasse-t-il que *d'un trentième* le produit effectif tandis que dans certaines machines a analogues, construites sur de bons systèmes, et bien exécutées en apparence, le mécompte s'est élevé fréquemment *à un quart.*

« Le système adopté par M. Juncker imposait la nécessité *de suspendre* l'appareil moteur lui-même *dans le vide* d'un puits de 230 mètres de profondeur. De là, des difficultés d'établissement que cet ingénieur a surmontées par des moyens auxquels les constructeurs les plus expérimentés ne refuseront certainement pas la plus entière approbation. Le pont en fer jeté sur le puits, et qui supporte toute la machine, offre une si parfaite solidité, que la main n'y peut découvrir le moindre *frê-*

missement, même à l'instant où les pistons commencent à recevoir l'impulsion de l'eau motrice.

« Un ingénieur prévoyant ne pouvait manquer de porter son attention sur la possibilité de quelque rupture dans un mécanisme composé de tant de lourdes pièces, et sur les accidens qui en seraient la conséquence inévitable. Qu'on se figure, par exemple, le piston principal de la machine détaché de la résistance à la suite de la rupture du tirant supérieur! Soumis alors à tout l'effort du moteur, il monterait dans le corps de pompe avec une vitesse accélérée, et parvenu au terme de sa course, il ne saurait manquer de produire d'énormes dégâts. D'un autre côté, l'attirail abandonné à lui-même tomberait de tout son poids En se rappelant que ce poids, pour l'attirail en fer, est de 16000 kilogrammes (plus de 300 quintaux ordinaires), tout le monde comprendra quels ravages s'opéreraient le long des parois du puits, dans les tuyaux ascendans et au fond de la mine. D'ingénieuses dispositions ont été adoptées par M. Juncker pour parer entièrement à la double catastrophe que nous venons de faire entrevoir.

« Plusieurs usines concoururent dans le temps à la construction de la machine d'Huelgoat. M. Wilson de Charenton, fit exécuter sur les dessins de M. Juncker la machine proprement dite. M. Émile Martin de Fourchambault, fabriqua le long système de tirans dont nous avons si souvent parlé; d'autres fournirent les tuyaux. Ces tuyaux, essayés à la presse hydraulique sous une pression supérieure il est vrai à celle qu'ils devaient supporter, se trouvèrent tellement poreux, que l'eau jaillissait de leur surface dans toutes sortes de directions, en

filets plus ou moins capillaires. Pour remédier à cet inconvénient, M. Juncker s'avisa d'un moyen qui déjà, nous le croyons du moins, avait été employé par d'autres ingénieurs. Les tuyaux défectueux furent remplis d'huile de lin siccative, puis soumis à l'action de la presse hydraulique alimentée elle-même avec de l'huile de lin ordinaire. Aucun suintement gras ne se fit remarquer extérieurement, et, toutefois, l'opération avait obstrué les pores, puisque ces mêmes tuyaux, essayés quelque temps après avec l'eau, se montrèrent imperméables, et que depuis qu'ils sont en place, pas une goutte de liquide ne s'est échappée sous des pressions de 15 à 20 atmosphères.

« A la suite de l'opération dont nous venons de rendre compte, la fonte grise des tuyaux se trouva couverte à l'intérieur d'un enduit ou vernis fortement adhérent, qui la défend contre l'oxidation et même contre l'action des eaux acides de la mine d'Huelgoat. Ne serait-ce pas là, dit M. Juncker, un moyen simple d'empêcher la précipitation si fâcheuse de tubercules ferrugineux qui s'opère dans les tuyaux de conduite des fontaines de Grenoble.

« Disons, en terminant, que tant d'études, tant d'ingénieuses combinaisons, tant de travaux, tant d'expériences, n'ont pas été en pure perte. La machine d'Huelgoat a réalisé toutes les prévisions de la science. Depuis trois années et demie, elle fonctionne nuit et jour à l'entière satisfaction des propriétaires. La régularité, la douceur, le moelleux de ses mouvemens, l'absence complète de bruit, ont été un juste sujet d'admiration pour les ingénieurs de divers pays qui l'ont

examinée. Il est vraiment regrettable qu'une machine si belle, si puissante, si habilement exécutée, et qui fait tant d'honneur à notre industrie, soit reléguée à l'une des extrémités de la France, dans un canton rarement visité. Elle n'aurait pas manqué, sans cela, d'exciter le zèle des propriétaires de mine, et les machines à colonne d'eau remplaceraient déjà, sur beaucoup de points, des moyens d'épuisement qui sont à la fois un objet de pitié pour le mécanicien qui les étudie, et une cause de ruine pour le capitaliste qui les emploie. Puisse la publicité que reçoit aujourd'hui le succès de M. Juncker hâter un résultat que nous appelons de tous nos vœux, et qui contribuera certainement beaucoup au développement de la richesse nationale.

« Le mémoire, disons mieux, l'*ouvrage* dont nous venons de rendre compte à l'Académie, est accompagné de planches magnifiques à grand point où les ingénieurs trouveront tout ce qui leur importe de savoir sur la forme, et l'ajustement des diverses parties de la machine d'Huelgoat. Nous devons ajouter qu'il est rédigé avec méthode, avec clarté, avec précision, et, ce qui ne gâte jamais rien, avec une rare élégance. L'auteur, à chaque page, rend justice pleine et entière à tous ceux qui par leur conseils directs ou par leurs travaux antérieurs lui ont été utiles. On voit que sa modestie est de bon aloi, que sa reconnaissance est sincère : comme tant d'autres, il ne se borne pas à faire strictement ce qu'il faut pour échapper aux réclamations. Ce bel ouvrage sera désormais le manuel obligé de tous ceux qui voudront exécuter de puissantes machines à colonne d'eau ; mais, on nous permettra de le dire, il doit avoir un autre genre d'utilité,

après l'avoir lu, chacun pourra, par un nouveau nom propre, détromper ceux qui, bien à tort, se persuadent qu'aujourd'hui Paris absorbe tous les hommes d'élite. Le travail de l'ingénieur de Huelgoat, quelque peu disposé qu'on soit à une pareille concession, prouvera combien les connaissances théoriques puisées dans nos écoles éclairent utilement le praticien; combien de tâtonnemens, de mécomptes, de dispendieuses bévues elles lui épargnent; enfin l'habileté consommée dont M. Juncker a fait preuve dans la conception et le placement de sa superbe machine apprendra aux capitalistes, si d'autres exemples éclatans ne les ont déjà détrompés, que des ingénieurs français ne manqueront pas à leurs projets, quelques gigantesques qu'ils puissent être.

« Vos commissaires se seraient empressés de solliciter l'insertion du mémoire de M. Juncker dans le *Recueil des Savans étrangers*, s'ils n'avaient appris que l'Administration des Ponts et Chaussées et des Mines doit le publier très prochainement. Nous nous bornerons donc à proposer à l'Académie de vouloir bien accorder son approbation à ce beau travail, mais en regrettant que les usages n'autorisent pas la demande d'un témoignage de satisfaction plus éclatant!

L'Académie approuve les conclusions de ce rapport. Elle décide, en outre, qu'il sera imprimé en entier, dans le *Compte rendu* de cette séance.

Sur le Benzoyle et la Préparation de la Benzimide; Analyse de l'Essence d'Amandes amères;

Par M. Aug. Laurent.

Action de la potasse sur le benzoyle.

Dans un Mémoire précédent, j'ai fait voir que le benzoyle, chauffé avec de la potasse, subissait une décomposition, et qu'on obtenait un sel qui, traité par l'acide sulfurique, laissait dégager, à chaud, une huile susceptible de cristalliser par le refroidissement. j'ai ajouté que cette matière cristallisée, se dissolvait dans l'acide sulfurique concentré, en prenant une belle couleur rose carminée. Depuis, j'ai remarqué que si, sur une goutte d'essence d'amandes amères, on versait un grand excès d'acide sulfurique concentré, on obtenait aussi une couleur rose parfaitement semblable à la précédente. J'ai alors pensé que le benzoyle, traité par la potasse, décomposait l'eau pour régénérer l'essence d'amandes amères, et que par conséquent il devait se former du benzoate de potasse, comme le fait voir l'équation suivante :

$$(Bz = \underbrace{C^{28}\ H^{10}\ O^2}_{\text{benzoyle.}})$$

$$2Bz + H^2\ O + O\ K = \underbrace{(Bz\ O + O\ K)}_{\text{benzoate de potasse.}} + \underbrace{H^2\ Bz.}_{\text{essence.}}$$

Comme il me restait encore un peu de benzoyle, je me

suis empressé d'essayer cette transformation. Je l'ai introduit dans un petit ballon, j'y ai versé une dissolution alcoolique de potasse, et j'y ai adapté un tube destiné à recueillir les gaz. A la température de 40° à 50°, la dissolution est devenue bleu-rougeâtre, puis incolore; il ne s'est dégagé aucun gaz. J'ai arrêté l'opération au bout d'une demi heure, mais sans avoir dépassé la température de 60° à 70° : J'ai dissous dans un peu d'eau le sel en paillettes qui s'était formé, et je l'ai décomposé par l'acide hydrochlorique; il s'est précipité une matière blanche cristallisée en aiguilles : je l'ai filtrée, exprimée, puis traitée par un peu d'eau bouillante; les cristaux se sont dissous, et il est resté une huile A qui a cristallisé en se refroidissant. La dissolution aqueuse a laissé déposer au bout de quelques instans de l'acide benzoïque; comme cet acide prenait une très belle couleur rose par l'acide sulfurique, je l'ai fait dissoudre et cristalliser cinq fois de suite sans pouvoir lui faire perdre cette propriété. Ce n'est que par la sublimation que j'ai pu le débarrasser de la matière huileuse à laquelle il la devait. L'huile A qui ne s'était pas dissoute, et qui ensuite avait cristallisé, a été traitée de nouveau par l'eau bouillante, elle s'y est dissoute complétement. La dissolution s'est troublée par le refroidissement, comme si une huile s'en séparait; peu à peu elle s'est éclaircie en donnant une matière cristalline ne ressemblant pas tout-à-fait à l'acide benzoïque, mais qui paraissait être un mélange de cet acide et d'une matière particulière, qui lui donne la propriété d'être coloré en rose par l'acide sulfurique. Puisque cette matière est soluble dans l'eau bouillante et cristallise, ce n'est donc ni de la ben-

zoïne, ni de l'essence. Mais puisqu'il ne se dégage pas d'hydrogène quand on traite le benzoyle par la potasse, et qu'il se forme de l'acide benzoïque, je ne vois que deux hypothèses à faire pour se rendre compte de la formation de cet acide.

Premièrement. Le benzoyle est analogue à l'iode ou au cyanogène ; traité par la potasse, il donne comme eux naissance à un oxacide, l'acide benzoïque, et à un hydracide qui serait cette matière qui devient rose par l'acide sulfurique. Elle est, en effet, très soluble dans les alcalis; mais il faudrait admettre un hydracide isomère avec l'essence et la benzoïne, et on aurait :

$$2Bz + H^2O + 2OK = \underbrace{(Bz\,O + O\,K)}_{\text{benzoate.}} + \underbrace{(H^2\,Bz + O\,K)}_{\text{hydrobenzoate.}}.$$

On pourrait éviter l'isomerie en admettant $H^2\,Bz^2$ pour formule de l'acide hydrobenzoïque, et on aurait :

$$3Bz + 2OK + H^2O = (Bz\,O + O\,K) + (H^2\,Bz^2 + O\,K).$$

Deuxièmement. Un atome de benzoyle en décomposerait un autre atome pour former l'acide benzoïque, et on aurait :

$$2\,C^{28}\,H^{10}\,O^2 + 2\,O\,K = (C^{28}\,H^{10}\,O^3 + O\,K) + (C^{28}\,H^{10}\,O + O\,K).$$

$C^{28}\,H^{10}\,O$ serait de l'essence d'amandes moins deux atomes d'eau ; c'est ce corps qui deviendrait rose avec l'acide sulfurique. On concevrait alors comment cet acide colore aussi l'essence d'amandes en rose, en lui enlevant $H^2\,O$.

Préparation de la benzimide.

M. Ed. Laugier m'ayant invité à suivre la préparation de l'essence d'amandes amères, dans un nouvel appareil très ingénieux qu'il vient de monter, je n'ai pas tardé à voir que la benzimide n'était pas une matière fortuite, mais qu'elle accompagnait toujours l'essence. On sait qu'en faisant passer de la vapeur d'eau sur de la pâte d'amandes, on obtient dans le récipient de l'essence et de l'eau qui en renferme une assez grande quantité. On s'est servi d'une eau qui avait déjà passé plusieurs fois à la distillation. Pendant presque toute l'opération, on a obtenu de l'huile parfaitement incolore et non jaune, comme l'indiquent tous les ouvrages de chimie; vers la fin, l'huile s'est un peu colorée en jaune; elle a été recueillie à part. L'eau qui l'accompagnait s'est troublée par le refroidissement; il s'est déposé une matière solide qui, recueillie sur un filtre, avait l'aspect gras et nacré; par l'acide sulfurique de Nordhausen, elle a pris une couleur bleu-indigo très intense; l'acide exposé à l'air est devenu vert, puis jaune; c'était donc de la benzimide. L'huile jaune qui avait été recueillie à la fin de la distillation, a laissé déposer au bout de plusieurs jours une matière cristalline qui n'était encore que de la benzimide. Pour la purifier on l'a filtrée, exprimée, puis on l'a fait dissoudre dans l'éther et on l'a fait cristalliser.

Ayant soumis à la distillation de l'essence provenant de deux fabricans différens, l'une et l'autre ont commencé à bouillir vers 160°; il s'est dégagé un mélange d'eau, d'acide hydrocyanique et d'essence. Le point

d'ébullition s'est rapidement élevé à 180°, où il est resté stationnaire pendant la plus grande partie de l'opération. J'ai recueilli à part l'huile qui distillait à cette température ; vers la fin le point d'ébullition s'est de nouveau élevé rapidement jusqu'à 200° ; j'ai arrêté la distillation. Il est resté dans la cornue une huile épaisse brune, qui, traitée par l'alcool froid s'est dissoute en laissant un résidu de benzimide.

Analyse de l'essence d'amandes amères.

Les chimistes ne sont point d'accord sur la composition de cette essence. Les uns la regardent comme un mélange d'acide hydrocyanique et d'essence ; les autres comme une combinaison de la formule suivante .

$$(C^{28}\,H^{10}\,O^{2} + H^{2}) + (C\,Az^{1/2}\,H^{1/2})$$

J'ai soumis à l'analyse l'huile dont le point d'ébullition était resté constant à 180°, et j'ai obtenu sur

0gr,400

1 ,147 d'acide carboniq. renfermant	carbone	0,31715
0 ,195 d'eau	»	hydrog.	0,02164
		oxigène	0,06121
			0,40000

	Calculé.	Trouvé.
C^{28}.....	79,57	79,29
H^{12}.....	5,56	5,41
O^{2}.....	14,87	15,30
	100,00	100,00

Pendant l'analyse, faite avec l'appareil de M. Liebig, il ne s'est pas dégagé une seule bulle d'azote. On peut donc obtenir l'hydrure de benzoyle par la seule distillation de l'essence.

Action de l'Acide nitrique sur la Paranaphtaline (Paranaphtalèse);

Par M. Auguste Laurent.

Nous avons fait connaître, M, Dumas et moi, un nouvel hydrogène carboné, auquel nous avons donné le nom de paranaphtaline. Depuis, quelques chimistes allemands ont mis en doute son existence, en prétendant que ce n'était qu'un mélange de naphtaline et d'huile, comme si la naphtaline fusible à 79° pouvait, en se mêlant avec une huile, donner un corps fusible à 180°. Au reste, comme on n'a fait aucune expérience pour le prouver, l'objection tomberait d'elle-même, si l'action que l'acide nitrique exerce sur la paranaphtaline ne venait éloigner toute tentative de rapprochement entre elle et la naphtaline.

Je fis un premier essai avec quelques décigrammes de paranaphtaline impure que je traitai par l'acide nitrique bouillant; j'obtins une masse cristalline accompagnée d'une matière résineuse brune. Ayant inutilement cherché des dissolvans capables de séparer ces deux corps, j'essayai de les purifier par sublimation; j'obtins en effet des aiguilles fines entrelacées dans la partie supérieure du ballon dans lequel je faisais cette opération. Après m'être assuré que ces aiguilles sublimées étaient identiques avec la matière cristalline obtenue directement par l'acide nitrique, je mis 8 à 10 gr^m^. de paranaphtaline dans un ballon, et je la fis bouillir

avec de l'acide nitrique concentré ; elle se tuméfia d'abord en prenant une couleur brune ; par une ébullition prolongée cette couleur disparut. Ayant laissé refroidir l'appareil, l'acide nitrique laissa déposer des aiguilles que je mis à part. J'évaporai ensuite à siccité l'acide et la matière cristalline qui le surnageait, afin de pouvoir la sublimer ensuite ; mais tout à coup la masse entière se décomposa en répandant une fumée grise, épaisse et très pesante, qui se déposa en partie sur la paillasse du fourneau. Comme il ne me restait plus de paranaphtaline, je recueillis cette fumée déposée, je la mis dans une capsule avec la masse charbonneuse qui était restée dans le ballon, je recouvris la capsule de porcelaine avec une autre capsule en verre, et je chauffai lentement. Il se sublima des aiguilles excessivement fines, légères, entrelacées comme des pelotes de coton, mais qui retombaient sans cesse dans la capsule inférieure ; je fus obligé de sublimer le tout à plusieurs reprises différentes, et je parvins à en retirer environ 1 gramme.

Ce nouveau corps, que je nomme paranaphtalèse, est incolore, inodore, insipide, fusible, volatil en petite quantité sans décomposition. Chauffé sur une feuille de platine, il brûle avec une flamme fuligineuse sans laisser de résidu. Il est neutre, insoluble dans l'eau et dans l'alcool. L'éther bouillant en dissout à peine. Chauffé avec de l'acide hydrochlorique, ou avec de la potasse, ou avec de la chaux caustique, il n'est pas altéré. L'huile de naphte bouillante en dissout très peu. L'acide sulfurique concentré et chaud est son meilleur dissolvant ; l'eau le précipite de cette dissolution. L'acide nitrique bouillant en dissout un peu.

La paranaphtalèse soumise à l'analyse m'a donné :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé.
Carbone	80,6	81,0	82,1
Hydrogène....	3,6	3,6	3,5
Oxigène.....	15,8	15,4	14,4
	100,0	100,0	100,0

Le résultat calculé l'a été d'après la formule

$$C^{60}\ H^{16}\ O^4 = 4 \text{ vol.}$$

Comme les résultats que j'ai obtenus s'accordent bien ensemble, je pense que la différence qui existe entre eux et le résultat calculé provient de l'impureté de la matière que j'ai employée.

Cette composition est assez remarquable parce qu'elle vient parfaitement confirmer la théorie des substitutions découverte par M. Dumas, et la théorie des radicaux dérivés dont j'ai déjà donné un léger aperçu.

Un volume de paranaphtaline renferme $C^{15}H^6$; si par analogie avec les autres hydogènes carbonés on en prend 4 volumes, ou $C^{60}\ H^{24}$, on aura la paranaphtalèse en enlevant 4 équivalens d'hydrogène ou 8 atomes, et en les remplaçant par 4 équivalens d'oxigène ou 4 atomes.

$$C^{60}\ H^{24} + O^8 = C^{60}\ H^{16}\ O^4 + H^8\ O^4,$$

ou pour 1 volume $C^{15}\ H^4\ O$.

La paranaphtalèse est donc encore un nouveau radical dérivé renfermant autant d'équivalens que le radical fondamental qui lui a donné naissance.

En comparant les résultats de l'action du chlore, du brôme, de l'oxigène et de l'acide nitrique sur les divers hydrogènes carbonés, on arrive à la conclusion suivante, dont la première partie appartient à M. Dumas.

1° Toutes les fois que le chlore, le brôme, l'acide nitrique ou l'oxigène exercent une action déshydrogénante sur un hydrogène carboné, chaque équivalent d'hydrogène enlevé est remplacé par 1 équivalent de chlore, de brôme ou d'oxigène.

2° Il se forme en même temps de l'acide hydrochlorique, hydrobrômique, nitreux ou de l'eau, qui, tantôt se dégagent, tantôt restent combinés avec le nouveau radical formé.

En voici divers exemples :

Naphtaline.

$C^{40} H^{16} + Br^4 = C^{40} H^{14} Br^2 + H^2 Br^2$ qui se dégage
$C^{40} H^{16} + Br^8 = C^{40} H^{12} Br^4 + H^4 Br^4$ id.
$C^{40} H^{16} + Cl^4 = (C^{40} H^{14} Cl^2 + H^2 Cl^2)$,
$C^{40} H^{16} + Cl^8 = (C^{40} H^{12} Cl^4 + H^4 Cl^4)$,
$C^{40} H^{16} + A^2 O^5 = (C^{40} H^{14} O + Az^2 O^3) + H^2 O$ id.
$C^{40} H^{16} + 2 A^2 O^5 = (C^{40} H^{12} O^2 + 2 Az^2 O^3) + 2 H^2 O$ id.

Paranaphtaline.

$C^{60} H^{24} + 4 A^2 O^5 = C^{60} H^{16} O^4 + 4 (A^2 O^3 + H^2 O)$ id.

Benzine.

$C^{24} H^{12} + Cl^{12} = (C^{24} H^6 Cl^6 + H^6 Cl^6)$,
$C^{24} H^{12} + Az^2 O^5 = (C^{24} H^{10} O + A^2 O^3) + H^2 O$ id.

Éthérène.

$C^8 H^8 + Cl^4 = (C^8 H^6 Cl^2 + H^2 Cl^2)$,

Hydrure de benz.

$(C^{28} H^{10} O^1 + H^2) + O^2 = (C^{28} H^{10} O^3 + H^2 O)$.
$(C^{26} H^{10} O^2 + H^2) + Cl^4 = (C^{28} H^{10} O^2 + C^2) + H^2 Cl^2$ id.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMETRE.		ETAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	minim.	maxim.		
1	744,35	+13,4		744,74	+16,0		745,10	+16,6		755.18	+12,8		+16,6	+10,0	Très nuageux.	S. O. fort.
2	742,50	+12,0		741,40	+16,3		740,42	+17,2		743.42	+11,0		+17,5	+11,0	Couvert.	S. fort.
3	740,98	+11,8		741,07	+12,5		740.94	+11,8		741,54	+ 9,8		+13,6	+ 9,8	Pluie continuelle.	S O. faib.
4	744,57	+11,5		745,04	+14,8		744,74	+15,2		747,96	+10,2		+16,0	+ 8,8	Nuageux	S. O.
5	752,88	+ 9,0		753,23	+13,0		752,80	+16,3		754,68	+11,8		+16,5	+ 7,2	Couvert par intervalle.	S. S O. faib.
6	755,94	+10.9		755,50	+15,6		754,84	+17,6		755,77	+13,8		+18,4	+ 7,0	Beau, vapeurs au sud.	S. S. E. faible.
7	756,04	+10,9		755,87	+17,3		755,68	+18,9		756,19	+13,9		+18,7	+ 9,0	Légers nuages.	O. faib.
8	751,88	+12,6		751,24	+12,5		750.18	+13,1		749,05	+12,7		+13,2	+11,3	Pluie.	E.
9	746,96	+14,0		747,74	+13,4		745,87	+15,3		740,92	+13,6		+15,9	+12,6	Pluie.	O. S. O.
10	730,16	+12,8		731,54	+12,4		733,52	+10,8		738,43	+ 7,6		+13,2	+12,5	Nuageux.	N. O. assez f.
11	740,46	+ 8.4		741,55	+ 7,6		742.15	+ 9,5		746,10	+ 7 5		+10,0	+ 4,9	Très-nuageux.	O. N. O.
12	753,44	+ 8,6		754,55	+ 9,6		755,51	+ 9,5		757,53	+ 9,5		+10,0	+ 7,4	Couvert.	N. O.
13	758,64	+12,6		759,20	+12,7		759,21	+14,7		760,95	+13,4		+15,0	+ 8,8	Pluie fine.	O. N. O.
14	763.53	+13,6		763,98	+14,1		764,14	+14,6		765.23	+13,0		+14 9	+12,3	Bruine.	O. N. O.
15	765,84	+12,2		765,41	+12,9		764,99	+12,6		765,80	+10,1		+13,0	+12,0	Couvert.	N. N O.
16	766.68	+ 7,8		765,97	+11,0		765,35	+11,2		764,58	+12,1		+11.4	+ 4,8	Beau.	E. N. E. calm.
17	763,12	+ 5,6		762,56	+10,2		761,99	+10,3		762,39	+ 7.9		+11.3	+ 2,3	Brouill., nuag. à l'hor.	N. O. calme.
18	764,41	+ 4,8		764,44	+ 8,0		763,87	+ 9,0		764,20	+ 5,4		+ 9,5	+ 2,0	Beau.	N. N. O. calm.
19	761,59	+ 4.9		760,17	+ 7.2		758,94	+ 7,6		757,71	+ 6.7		+ 7.9	+ 0,5	Quelques éclaircies.	N. N. E.
20	754,41	+ 5,8		753,68	+ 7,2		752,99	+ 7.9		753,32	+ 7,4		+ 8,1	+ 5,2	Pluie très fine.	O. calme.
21	753,22	+ 7,4		753.49	+ 9,2		753,26	+ 9,6		753,16	+ 6,2		+10,7	+ 4,4	Couvert.	O. calme.
22	749,66	+ 6,5		748,07	+ 9,4		747,71	+10,4		747,24	+ 8,1		+10,9	+ 5,4	Couv., br. ép. à l'hor.	S. O. calme.
23	750,92	+ 9,5		752,35	+11,8		753,16	+11,8		754.46	+ 7,0		+13,2	+ 7,2	Nuageux.	O. N. O.
24	753,65	+10,2		753,87	+11,4		753,93	+12,0		754,92	+10,8		+12,2	+ 5,4	Couvert.	S. S. O.
25	754,41	+13,8		753.84	+15,2		751,96	+14,6		745,65	+13,2		+15,2	+11,3	Quelques éclaircies.	S. O. faib.
26	755,32	+ 9.6		746.94	+10,6		747,22	+11,5		748,31	+ 8,4		+12,0	+ 9.1	Couvert.	S. O. faib.
27	783,25	+ 7,4		752.84	+ 8.2		752,37	+ 9.4		753,76	+ 5,6		+10,1	+ 4.8	Couvert	S. O. fort.
28	787,69	+ 5,8		758,05	+10 4		758,12	+10,5		759,48	+ 8,7		+11,3	+ 2,7	Quelques nuages.	N. O. calme.
29	760,50	+ 6,6		760,17	+ 8,4		758,98	+ 9,4		760,61	+ 8,7		+ 9.6	+ 4,0	Pluie abondante.	S. faib.
30	762,44	+ 9.9		762,00	+11,6		761,07	+11,5		759,74	+10,5		+11,6	+ 8,3	Couvert, brouill. hum.	S. calme.
31	756,05	+ 8,5		755,90	+11,8		755,41	+15,5		755,45	+10,9		+12,5	+ 7,5	Couvert, brouill. l um.	S. S. E. calm
1	742,63	+11,9		742,74	+14,6		742 41	+15,3		743,31	+11,7		+16,0	+ 9.9	Moyennes du 1 au 10.	Pluie, en cent.
2	759.32	+ 8,4		759,15	+10,0		758,91	+10,7		759 78	+ 9,3		+11 1	+ 6,0	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 6,395
3	754,28	+ 8,6		754,53	+10,7		753,94	+11,2		754,15	+ 8,6		+11,8	+ 6,2	Moyennes du 21 au 31.	Terrasse 5,605
	752,31	+ 9,6		752,18	+11,7		751,82	+12,4		752,23	+ 9,8		+12,9	+ 7,3	Moyennes du mois + 10,1.	

Nous fixerons à 10 grammes le poids du chlorure de chaux soumis à l'essai, et nous le dissoudrons dans l'eau, de manière que le volume total de la dissolution soit égal à un litre, dépôt compris.

Si l'on prend un volume constant de cette dissolution, 10 centimètres cubes, par exemple, divisés en 100 parties égales, et qu'on y verse peu à peu la dissolution arsénieuse, mesurée en mêmes parties, jusqu'à ce que le chlore soit détruit, la force du chlorure sera proportionnelle au nombre de parties de la dissolution arsénieuse que le chlorure aura exigées. Le chlorure a-t-il détruit 100 parties de dissolution arsénieuse? le chlorure sera au titre normal de 100° : s'il a détruit seulement 80 parties de dissolution arsénieuse, il sera au titre de 80°, etc.

Cette manière d'opérer est assurément très simple, puisque le titre du chlorure est donné immédiatement par le volume de la dissolution normale arsénieuse qui a été détruit; mais elle est peu exacte. En effet, en versant la dissolution arsénieuse qui est très acide dans le chlorure de chaux, celui-ci devient bientôt très acide lui-même; du chlore se dégage en abondance, et l'essai est rendu très inexact.

Si l'on verse, au contraire, la dissolution de chlorure de chaux dans la dissolution arsénieuse, cet inconvénient n'a pas lieu, le chlore trouvant toujours de l'acide arsénieux sur lequel il agit, à quelque degré de dilution qu'ils soient l'un et l'autre; mais alors le titre du chlorure n'est pas donné immédiatement; car il est en raison inverse du nombre de parties qu'il aura fallu en employer pour détruire la mesure de dissolution arsénieuse. S'il a fallu 50 parties de chlorure, le titre sera 100 ×

$\frac{100}{40} = 200°$; s'il en a fallu 200, le titre sera $100 \times \frac{100}{200} = 50°$, etc. Néanmoins cet inconvénient n'est pas très grave, puisqu'il se réduit à consulter une table dans laquelle on trouve le titre correspondant à chaque volume de chlorure employé pour détruire la mesure constante de dissolution arsénieuse. Voici cette table :

CHLORURE employé.	TITRE correspondant.	CHLORURE employé.	TITRE correspondant.	CHLORURE employé.	TITRE correspondant.	CHLORURE employé.	TITRE correspondant.
10°	1000	44°	227	78°	128	112°	89,3
11	909	45	222	79	127	113	88,5
12	833	46	217	80	125	114	87,7
13	769	47	213	81	123	115	86,9
14	714	48	208	82	122	116	86,2
15	667	49	204	83	120	117	85,5
16	625	50	200	84	119	118	84,7
17	588	51	196	85	118	119	84,0
18	555	52	192	86	116	120	83,3
19	526	53	189	87	115	121	82,6
20	500	54	185	88	114	122	82,0
21	476	55	182	89	112	123	81,3
22	454	56	179	90	111	124	80,6
23	435	57	175	91	110	125	80,0
24	417	58	172	92	109	126	79,4
25	400	59	169	93	107	127	78,7
26	385	60	167	94	106	128	78,1
27	370	61	164	95	105	129	77,5
28	357	62	161	96	104	130	76,9
29	345	63	159	97	103	131	76,3
30	333	64	156	98	102	132	75,7
31	323	65	154	99	101	133	75,2
32	312	66	151	100	100	134	74,6
33	303	67	149	101	99	135	74,1
34	294	68	147	102	98	136	73,5
35	286	69	145	103	97,1	137	73,0
36	278	70	143	104	96,1	138	72,5
37	271	71	141	105	95,2	139	71,9
38	263	72	139	106	94,3	140	71,4
39	256	73	137	107	93,5	141	70,9
40	250	74	135	108	92,6	142	70,4
41	244	75	133	109	91,7	143	69,9
42	238	76	131	110	90,9	144	69,4
43	233	77	130	111	90,1	145	69,0

CHLORURE employé.	TITRE correspondant.	CHLORURE employé.	TITRE correspondant.	CHLORURE employé.	TITRE correspondant.	CHLORURE employé.	TITRE correspondant.
146°	68,5	173°	57,8	199°	50,3	225°	44,4
147	68,0	174	57,5	200	50,0	226	44,2
148	67,6	175	57,1	201	49,7	227	44,0
149	67,1	176	56,8	202	49,5	228	43,8
150	66,7	177	56,5	203	49,3	229	43,6
151	66,2	178	56,2	204	49,0	230	43,5
152	65,8	179	55,9	205	48,8	231	43,3
153	65,4	180	55,5	206	48,5	232	43,1
154	64,9	181	55,3	207	48,3	233	42,9
155	64,5	182	54,9	208	48,1	234	42,7
156	64,1	183	54,6	209	47,8	235	42,5
157	63,7	184	54,3	210	47,6	236	42,4
158	63,3	185	54,1	211	47,4	237	42,2
159	62,9	186	53,8	212	47,1	238	42,0
160	62,5	187	53,5	213	46,9	239	41,8
161	62,1	188	53,2	214	46,7	240	41,7
162	61,7	189	52,9	215	46,5	241	41,5
163	61,4	190	52,6	216	46,3	242	41,3
164	61,0	191	52,4	217	46,1	243	41,1
165	60,6	192	52,1	218	45,9	244	41,0
166	60,2	193	51,8	219	45,7	245	40,8
167	59,9	194	51,5	220	45,5	246	40,6
168	59,5	195	51,3	221	45,2	247	40,5
169	59,1	196	51,0	222	45,0	248	40,1
170	58,8	197	50,8	223	44,8	249	40,2
171	58,5	198	50,5	224	44,6	250	40,0
172	58,1						

Nous n'avons pas étendu la table au-delà du titre 40°, parce que ce titre ne se rencontre pas ordinairement dans le commerce. Dans le cas où on aurait à apprécier la force de chlorures très faibles, il vaudrait mieux prendre une mesure de dissolution arsénieuse 10 fois, 5 fois, 2 fois plus petite. On opérerait comme d'ordinaire, mais le titre trouvé serait divisé par 10, par 5 ou par 2.

C'est à ce procédé que nous donnerons la préférence pour déterminer le titre d'un chlorure ; néanmoins, nous

apprendrons à rendre praticable le procédé inverse, qui consiste à verser la dissolution arsénieuse dans la dissolution de chlorure, et avec lequel on a immédiatement sans calcul le titre du chlorure.

Préparation d'un liquide normal contenant son volume de chlore à zéro de température, et 0m,760 de pression.

La préparation de ce liquide doit d'abord nous occuper; car il sert à titrer la dissolution normale d'acide arsénieux, et celle de cyanoferrure de potassium et de nitrate de protoxide de mercure. Le procédé qui paraît le plus direct consiste à faire absorber un volume donné de chlore gazeux par un égal volume d'eau alcalisée avec de la chaux, de la soude ou de la potasse. Nous allons d'abord le décrire; après nous en indiquerons un autre qui n'offre pas moins d'exactitude.

On prend un flacon A, pl. II, bouché à l'émeri, d'environ un quart de litre de capacité. On le remplit de chlore sec, ayant soin d'en noter exactement la température et la pression pour ramener par le calcul le volume du chlore à 0° et 0m,760. On ferme le flacon avec son bouchon, et, le prenant par le goulot, on le plonge renversé dans un vase profond B, rempli d'un léger lait de chaux, ou d'une faible dissolution de potasse ou de soude. On retire alors tant soit peu le bouchon pour permettre à la dissolution alcaline de pénétrer dans le flacon, et on le remet aussitôt. Après quelques secousses données au flacon sans le sortir du bain, il s'y fait un vide par l'absorption du chlore; on retire de nouveau le

bouchon d'une petite quantité pour laisser entrer une nouvelle portion de dissolution alcaline ; on referme le flacon, on agite et on renouvelle la même série d'opérations jusqu'à ce que l'absorption du chlore soit complète.

Il est à remarquer que le mélange du chlore avec l'air n'altère pas le titre de sa dissolution, puisqu'il n'entrera toujours dans le flacon qu'un volume de liquide précisément égal à celui du chlore.

La dissolution de chlore, ainsi obtenue, serait au titre voulu de 100° si le thermomètre était à zéro et le baromètre à $0^m,760$; mais si cette condition n'est pas remplie, si le premier instrument indique la température t et le second la pression p, le titre réel sera alors égal à $100° \times \frac{p}{0^m,760} \times \frac{267}{267 + t}$. Soient $p = 0^m,750$ et $t = 16°$, ce titre deviendra $100° \times \frac{0^m,750}{0^m,760} \times \frac{267}{283} = 94°,2$.

Conséquemment si, avec cette dissolution de chlore au titre de 94°,2, on voulait préparer une dissolution arsénieuse au titre de 100°, celle-ci devrait être telle, qu'il n'en fallût qu'un volume exprimé par 94°,2 pour détruire un volume de la dissolution de chlore exprimé par 100.

Au lieu de dessécher le chlore, on peut l'employer saturé d'humidité. Dans ce cas, en appelant f la force élastique de la vapeur aqueuse, correspondante à la température t, le titre de la dissolution de chlore sera égal à $100° \times \frac{p - f}{0^m,760} \times \frac{267}{267 + t}$.

L'autre procédé dont il nous reste à parler pour préparer la dissolution normale de chlore, consiste à prendre une quantité d'oxide de manganèse telle, que, traitée par l'acide muriatique, elle donne un litre de chlore sec à 0° et $0^{m},760$. Cette quantité, si l'oxide était absolument pur, serait de $3^{gr},980$; mais, comme on n'en trouve pas qui le soit, on y suppléera parfaitement en déterminant la quantité d'oxigène que renfermera l'oxide de manganèse au dessus de la protoxidation; car à un volume donné d'oxigène au dessus de ce terme correspond exactement un volume double de chlore.

Pour obtenir l'oxigène que peut fournir l'oxide de manganèse, on le chauffe avec l'acide sulfurique *très concentré*; l'oxigène se dégage tout près du degré d'ébullition de l'acide, et on n'a qu'à le recueillir et à le mesurer. Il reste à la vérité un peu de peroxide de manganèse en dissolution; mais la quantité s'en élève à moins de $\frac{1}{100}$, et peut d'ailleurs être évaluée très exactement. Voici la manière d'opérer:

On prend une petite cornue C d'environ 100 grammes d'eau de capacité; on y met 3 grammes de peroxide de manganèse, et 25 centimètres cubes (46 grammes environ) d'acide sulfurique *très concentré*. A la cornue est adapté un tube D, d'un très étroit diamètre, dont l'extrémité se relève et doit rester au dessus du niveau de l'eau lorsque l'opération est terminée. E est une cloche graduée pour recueillir le gaz oxigène, laquelle plonge dans une autre cloche ou cuve F. L'eau du bain est alcalisée pour absorber l'acide carbonique qui pourrait être fourni par l'oxide de manganèse.

Avant de commencer l'expérience, on laisse la cornue,

munie de son tube, prendre la température du lieu, que l'on note, ainsi que la pression barométrique; puis on engage l'extrémité du tube D sous la cloche graduée, et on commence à chauffer. L'acide sulfurique est porté à une douce ébullition; les vapeurs qui s'élèvent se condensent dans la première partie du col qui est incliné vers C et retombent dans la cornue. Le reste du col ne s'échauffe point, et le bouchon de liége n'est nullement endommagé. D'ailleurs, pour en prévenir la carbonisation, on enfonce le tube un peu avant dans le col de la cornue; mais cette précaution n'est pas nécessaire en conduisant l'opération avec ménagement. La fin de l'expérience s'annonce par la cessation du dégagement du gaz, et aussi par la couleur verdâtre et par un peu de transparence que prend le sulfate de manganèse dans la cornue. Lorsque l'expérience est terminée, on enlève le fourneau pour obtenir un plus prompt refroidissement; on ramène au même niveau le bain et le liquide de la cloche, et on dégage le tube. Il ne reste plus alors qu'à mesurer le gaz contenu dans la cloche, et à faire les corrections convenables d'humidité, de température et de pression. S'il devait s'écouler beaucoup de temps entre le commencement et la fin de l'expérience, la pression et la température à ces deux époques pourraient être assez sensiblement différentes, pour qu'il devînt nécessaire de connaître la capacité de la cornue; mais cela ne présente aucune difficulté. L'opération terminée, on n'aurait qu'à mesurer la quantité d'eau nécessaire pour achever de remplir la cornue jusqu'au bouchon; cette quantité donnera le volume d'air sur lequel doit porter la correction; celui du tube doit y être

compris ; mais on le suppose assez petit pour être négligé.

Nous avons dit qu'il restait un peu de peroxide de manganèse en dissolution ; et en effet, le résidu dans la cornue, dissous dans l'eau, lui communique une teinte rose très sensible. Pour déterminer cette quantité de peroxide de manganèse, ou plutôt le volume d'oxigène en excès qu'il contient, par rapport au protoxide, on ajoute une dissolution arsénieuse titrée, pouvant détruire exactement un volume de chlore égal au sien, ou son demi-volume d'oxigène. Dans l'expérience qui nous occupe, 3 grammes de peroxide de manganèse ont donné 341,5 centimètres cubes d'oxigène sec à 0° et à $0^m,760$; et il a fallu 6,4 centim. cub. de dissolution normale arsénieuse pour décolorer la dissolution rose de sulfate de manganèse. Ces 6,4 centimètres cubes représentent un égal volume de chlore, ou la moitié de ce volume, 3,2 centim. cub. d'oxigène. Par conséquent, nos 3 grammes de peroxide de manganèse ont donné en tout 341,5 centim. cubes, plus 3,2 centim. cubes = 344,7 d'oxigène.

Maintenant, pour savoir combien il faut de ce manganèse pour donner 500 c. c. ou un demi-litre d'oxigène, soit un litre de chlore, on dira :

$$344.7 : 3 \text{ oxide} :: 500 : x4 = 4^{gr},352,$$

c'est-à-dire, qu'en prenant $4^{gr},352$ de cet oxide de manganèse et les traitant par l'acide muriatique, on obtiendra exactement un litre de chlore. Si le peroxide de manganèse eût été pur, il eût fallu n'en prendre que $3^{gr},980$; la différence donne le poids des corps étrangers en eau, fer, etc.

Préparation de la dissolution normale d'acide arsénieux. — C'est avec l'acide muriatique, étendu de son

demi-volume d'eau, que l'on fait cette dissolution. L'acide arsénieux doit être en poudre fine, et l'acide muriatique exempt d'acide sulfureux; car ce dernier acide, se transformant avec le temps en acide sulfurique, altérerait le titre de la dissolution arsénieuse. On sature l'acide muriatique d'acide arsénieux à la température de l'ébullition, et, après le refroidissement, il ne s'agit plus que de titrer la dissolution; c'est-à-dire, de l'amener à détruire un volume égal au sien de la dissolution normale de chlore. Il est indispensable que la dissolution arsénieuse soit faite avec un acide, et même qu'elle en conserve un excès après son mélange avec la dissolution de chlorure dont on veut déterminer le titre; car autrement la réaction entre l'acide arsénieux et le chlorure resterait incomplète. Cette réaction est alors instantanée; l'acide arsénieux paraît même attaqué de préférence à l'indigo. Si, en effet, on colore légèrement en bleu avec la dissolution sulfurique d'indigo la liqueur arsénieuse, et qu'on y verse peu à peu le chlorure, la couleur bleue persistera très long-temps, et ne sera successivement détruite que là où tombe le chlorure, par l'excès de chlore qui reste après la transformation de l'acide arsénieux en acide arsénique.

Cette persistance de la couleur de l'indigo, au milieu de la dissolution arsénieuse, fournit un moyen aussi simple que sûr de reconnaître les progrès de l'opération, et le moment précis où elle arrive à son terme; car aussitôt que l'acide arsénieux est entièrement détruit, la couleur bleue s'évanouit instantanément par le plus léger excès de chlorure, et le liquide devient transparent et limpide comme l'eau.

Il s'agit maintenant, après ces courtes observations, de titrer la dissolution arsénieuse ; mais, avant de nous en occuper, il est indispensable de décrire les instrumens et les manipulations qui doivent nous permettre d'arriver à ce but. C'est, à proprement parler, la description du nouveau chloromètre qu'il s'agit de donner.

G, bocal destiné au mélange de la dissolution arsénieuse et de celle du chlorure. Il doit être à fond plat et avoir environ 7 centimètres de diamètre sur 12 de hauteur.

H, pipette contenant jusqu'au trait *a* un volume d'eau de 10 centimètres cubes, ou un poids de 10 grammes. Le trait, placé à la hauteur de l'œil, doit être tangent à la convexité du liquide. On emplit la pipette par aspiration ou par immersion. Par aspiration, on élève le liquide un peu au dessus du trait *a*, et, au moment où la bouche abandonne l'orifice supérieur du tube, on y porte rapidement l'index de l'une des mains, tandis qu'avec l'autre on tient le flacon I où l'on a puisé le liquide, l'orifice inférieur de la pipette étant appuyé contre le col du flacon. Alors, au moyen d'une pression convenable de l'index sur l'orifice supérieur de la pipette, et d'un léger mouvement oscillatoire de la tige entre les doigts, on fait descendre graduellement le liquide jusqu'au trait *a*, ce qui se fera aisément si l'index obturateur n'est ni trop sec, ni trop humide. A ce moment, on augmente la pression de l'index, et on transporte la pipette au dessus du bocal G, où on la laisse se vider. L'écoulement terminé, on peut souffler dans la pipette pour en précipiter les dernières portions de liquide qui restent suspendues à son bec. La mesure est alors terminée.

Ce moyen est le plus commode et le plus simple pour ceux qui ont l'habitude des manipulations; mais pour ceux qui ne l'ont pas, et qui pourraient s'exposer à aspirer le liquide jusqu'à la bouche, ce qui ne serait pas sans danger, nous conseillons de remplir la pipette par immersion.

Pour cela, on met le liquide dans un flacon K à large ouverture, et assez profond pour que la pipette s'y remplisse d'elle-même entièrement. Avant de la retirer, on applique l'index sur l'orifice supérieur, et on termine la mesure comme il vient d'être dit. Le flacon devra être fermé exactement avec un bouchon de liége pour empêcher l'évaporation du liquide; il sera même commode que la tige de la pipette traverse le bouchon et lui soit adhérente.

Mais de tous les moyens de faire une mesure de 10 centimètres cubes, lorsque l'aspiration du liquide peut présenter quelque danger, le plus simple est de se servir d'un tube L, coupé obliquement, portant 10 centimètres cubes jusqu'au trait circulaire *b*. Pour compléter la mesure, on se sert de la petite pipette *l*, avec laquelle on peut ôter du liquide du tube ou en remettre, pour que la surface du liquide touche le trait *b*, lorsque l'œil est exactement à la même hauteur que le trait. On vide cette mesure en l'inclinant de manière que le bord supérieur de l'orifice soit en bas, et après l'écoulement du liquide on donne quelques secousses au tube pour en détacher les gouttes qui peuvent céder.

M, burette destinée à mesurer la dissolution de chlorure de chaux qu'on doit titrer : 100 divisions sont égales à 10 centimètres cubes, soit à la mesure H ou L,

qui vient d'être décrite. Elle doit avoir à peu près le même diamètre que cette mesure, et porter de 180 à 200 divisions (1). Les traits qui forment les divisions seraient trop rapprochés si on les traçait tous. On se borne à n'en tracer qu'un sur deux, et par conséquent chaque division vaut deux centièmes; mais à l'œil nu on en prend facilement la moitié. Comme la plus petite quantité de liquide qu'on puisse verser de la burette est une goutte, il est nécessaire d'en connaître la valeur par rapport à une division de la burette. On y parvient en comptant le nombre de gouttes que donne la burette pour un nombre connu de divisions. Si, par exemple, on a obtenu quinze gouttes de 0° à 10°, chaque goutte vaudra 10/15 ou 2/3 de degré. Il est à remarquer que, pour empêcher la burette de baver, on doit en enduire le bec d'un peu de cire; ce qui se fait aisément en le chauffant assez pour que, frotté sur la cire, il en détermine la fusion.

N, pipette pour la dissolution arsénieuse, donnant à volonté 1, 2 ou 5 centimètres cubes.

O, petit flacon à l'émeri, contenant 90 à 100 grammes d'eau. Il a la même destination que le bocal G, et sert, comme lui, au mélange du chlorure avec la dissolution arsénieuse.

P, flacon contenant de la dissolution sulfurique d'indigo, à un tel degré de dilution qu'il faille seulement une goutte de chlorure à 100 c. pour en détruire 6 à 8

(1) Au lieu de diviser la burette en parties égales, et de lui faire exprimer le volume de la dissolution du chlorure, on peut la graduer de manière qu'elle donne immédiatement les titres correspondans; ainsi divisée, elle dispensera de recourir à la table de la page 228.

de dissolution. Le flacon est fermé par un bouchon de liége que traverse un tube de 3 à 4 millimètres de diamètre intérieurement, plongeant dans l'indigo. Quand on veut colorer en bleu la dissolution arsénieuse, on retire le tube, et, par une légère secousse, on en fait détacher la goutte d'indigo qui lui était adhérente.

Q, vase de un litre jusqu'au trait *c* : il est destiné à mesurer la dissolution de chlorure, dont le volume doit toujours être de un litre.

Tels sont les instrumens nécessaires pour les opérations de la chlorométrie ; nous pouvons exposer maintenant la manière de titrer la dissolution d'oxide arsénieux, c'est-à-dire, de l'amener à détruire exactement un volume de chlorure normal égal au sien.

La liqueur arsénieuse étant très forte, prenez-en, comme première approximation, 2 centimètres cubes avec la pipette N, ou 1/5 de la mesure H que vous verserez dans le bocal G, et colorez légèrement avec une goutte d'indigo. D'une autre part, emplissez la burette M de dissolution normale de chlore, jusqu'à la division o°, et, tenant le bocal avec l'une des mains, en lui imprimant un mouvement giratoire, versez-y avec l'autre la dissolution de chlore contenue dans la burette. Aussitôt que la couleur de l'indigo cessera d'être bien sensible, vous en ajouterez une autre goutte, et vous continuerez ainsi jusqu'à ce que la couleur bleue disparaisse brusquement. L'essai sera alors terminé. Supposons qu'il ait fallu 92 divisions de la burette de dissolution de chlore, le titre sera exprimé par 100/92=108°,7 ; et, comme on n'a opéré que sur 1/5 de la dissolution arsénieuse, le titre sera 5 fois plus grand, c'est-à-dire, égal à 543°,5.

Si cette première détermination était exacte, on n'aurait qu'à étendre la dissolution arsénieuse de 4,435 fois son volume d'eau pour l'amener au titre de 100°. Supposons qu'on ait ajouté un peu moins d'eau, et qu'il ait fallu 98 divisions de chlorure de chaux pour détruire la mesure entière de dissolution arsénieuse; son titre sera 100/98 = 102°,0; c'est-à-dire, que la dissolution sera trop forte de 2°. Pour la ramener à 100° on augmentera le volume dans le rapport de 100 à 102; c'est-à-dire, qu'on ajoutera 2/100 d'eau. Soit $2^{lit.},430$ le volume de la dissolution, les 2/100 de ce volume sont $0^{lit.},0486$, ou $48^{gr},6$ d'eau. Le titre de la dissolution arsénieuse sera alors déterminé; mais on fera très bien de le vérifier (1).

Essai du chlorure de chaux.

La dissolution normale arsénieuse étant préparée, l'essai du chlorure ne présente aucune difficulté.

Après avoir prélevé symétriquement des échantillons dans la masse du chlorure qu'on se propose de titrer, on en composera un échantillon moyen dont on prendra 10 grammes. Le chlorure sera broyé dans un mortier de porcelaine ou de verre R, avec un peu d'eau, puis on ajoutera une nouvelle quantité de ce liquide, et on décantera dans le vase de un litre Q. Le résidu, broyé en-

(1) Si l'on pouvait compter sur la pureté de l'acide arsénieux, on aurait immédiatement une dissolution normale arsénieuse en dissolvant $4^{gr},439$ d'acide arsénieux dans l'ac de muriatique, et en étendant la dissolution de manière qu'elle occupât un litre. J'ai très souvent employé ce moyen; je dois même dire que l'acide arsénieux du commerce m'a quelquefois donné, à moins d'un centième près, le même résultat que l'acide purifié par la dissolution et bien desséché.

core, sera traité par l'eau, et celle-ci décantée comme la première. Après quelques opérations semblables, le chlorure sera épuisé; le volume de la dissolution sera porté à un litre, et on l'agitera pour le rendre homogène dans toutes ses parties.

Cette opération terminée, on remplira la burette M de dissolution de chlorure de chaux jusqu'à la première division *o*. D'une autre part, on mettra dans le bocal G une mesure H de dissolution arsénieuse colorée faiblement avec de l'indigo; et pendant qu'on tiendra le bocal d'une main, dans un mouvement giratoire continu, on y fera tomber peu à peu le chlorure de la burette, que l'on tiendra de l'autre main. Lorsque la couleur bleue se sera affaiblie au point de n'être presque plus sensible, on la rehaussera par l'addition d'une goutte de dissolution d'indigo. Dès ce moment, on se tiendra sur ses gardes; on ne versera le chlorure que lentement, par gouttes; car, au terme même de l'opération, la dissolution arsénieuse se décolore instantanément et ressemble à de l'eau. Supposons qu'il ait fallu 108 divisions de chlorure pour détruire la mesure de dissolution arsénieuse; le titre de ce chlorure sera égal, d'après la table, à 92°,6.

Ce titre peut être regardé comme suffisamment exact, puisqu'on n'a ajouté que 2 gouttes d'indigo, équivalant à environ 1/3 de degré; mais si l'on veut un plus grand degré de précision, on recommencera l'essai sans colorer la dissolution arsénieuse; on y versera 106 à 107 divisions de chlorure de chaux, et on y ajoutera seulement alors une goutte d'indigo, qui suffira pour terminer l'opération.

Supposons toujours qu'il ait fallu 108 divisions de

chlorure de chaux pour détruire la mesure de dissolution arsénieuse. La dernière goutte ajoutée était nécessaire, mais en partie seulement, puisqu'une autre goutte n'aurait produit aucun effet ; il est donc naturel de la diviser en deux parties égales, l'une qui a été employée, l'autre qui ne l'a pas été. Or, une goutte de la burette étant égale à 2/3 de division de la même burette, la moitié, 1/3, devra être retranchée de 108 ; ce qui réduira ce nombre à 107 2/3, et le titre 92°,6 à 92°,8.

D'un autre côté, 2 gouttes d'indigo peuvent bien exiger environ 1/3 de goutte de chlorure, un peu plus ou un peu moins, qui sera conséquemment employé de trop. Ainsi, puisqu'il faut, d'une part, retrancher une demi-goutte de chlorure qui n'a pas été utilisée, et que, de l'autre, la seconde moitié peut être considérée comme ayant servi à décolorer l'indigo, on ne doit pas tenir compte de la dernière goutte de chlorure qui a produit la décoloration. Le chlorure employé serait dans ce cas égal à 107 divisions 1/3, et son titre à 93°,1.

Ces détails sont minutieux pour un essai de commerce ; ils n'ont été produits que pour fixer le degré de précision du procédé. D'ailleurs, l'erreur due à une goutte de chlorure pourrait être atténuée en prenant des mesures plus grandes ; mais la valeur du chlorure ne comporte pas un degré si rigoureux de précision. Et enfin, quand on règle la dissolution normale arsénieuse, on est libre de compter ou de ne pas compter la dernière goutte de dissolution normale de chlore, pourvu que, dans les essais qu'on aura à faire de chlorures, on compte exactement de la même manière. Cela est beaucoup plus simple et tout aussi rigoureux, et nous admettrons dans cette instruction que la dernière goutte de chlorure qui

aura amené la décoloration sera comptée comme faisant partie du volume de chlorure employé.

Quelques applications.

On doit se rappeler que le titre du chlorure de chaux est pris en opérant sur 10 grammes, qui font la centième partie du kilogramme. Ainsi le titre de 95°, par exemple, ayant été trouvé pour un chlorure, un kilogramme de ce chlorure contiendra 9500°.

Etant donné un chlorure de chaux au titre de 95°, *on demande combien il faut en prendre en kilogrammes pour en faire une dissolution de* 150 *litres d'eau au titre de* 15°.

La dissolution doit contenir $15^{\circ} \times 150 = 2250^{\circ}$. On trouvera le nombre de kilogrammes de chlorure qu'il faut prendre en faisant la proportion :

$$9500^{\circ} : 1^{k} :: 2250^{\circ} : x = 2250/9500 = 0^{k},237$$

Il ne faudra prendre par conséquent que 237 grammes de chlorure de chaux pour résoudre la question proposée.

Etant donnée une dissolution de 150 *litres de chlorure de chaux à* 15°, *la monter à* 40°.

On a dans la dissolution $15^{\circ} \times 150$ lit. $= 2250^{\circ}$;
on veut qu'elle en contienne $40^{\circ} \times 150 = 6000^{\circ}$;
ce qu'il faut ajouter est donc la différence de ces deux nombres ou ..... 3750°.

Si le chlorure de chaux qu'on a à sa disposition est au titre de 95°, on fera la proportion

$$9500 : 1^{k} :: 3750^{\circ} : x^{k} = 0^{k},395.$$

Etant donnée une dissolution de 150 *litres de chlorure de chaux au titre de* 235°, *quelle quantité d'eau faut-il ajouter pour la ramener à* 80°?

Le volume total de la dissolution, après l'addition de l'eau, étant supposé x, le nombre de degrés, ou $80^{\circ} \times x$, sera égal au nombre donné de degrés, ou $80^{\circ} \times x = 235^{\circ} \times 150^{lit.}$; d'où on tire $x = 440^{lit.},6$. On n'aura donc à ajouter en eau que la différence de $440^{lit.},6$ à $150^{lit.}$, savoir $290^{lit.},6$.

Déterminer le titre d'une dissolution très faible de chlorure de chaux.

Au lieu de prendre une mesure entière de dissolution arsénieuse, on n'en prendra que 1/10 ou 1 cent. cube avec la pipette N. On cherchera le titre comme à l'ordinaire, et le résultat sera divisé par 10. On a trouvé, par exemple, qu'il a fallu 200 divisions de chlorure pour détruire 1/10 de dissolution normale arsénieuse. Le titre, d'après la table, sera 50°, et en le divisant par 10 il sera réduit à 5°.

Déterminer le titre d'une dissolution très forte de chlorure de chaux.

On pourra le prendre directement : on trouvera, par exemple, qu'il ne faut que 20 divisions de chlorure, ce qui correspond à un titre de 500°; mais, pour avoir plus de précision, on prendra 5 mesures de dissolution arsénieuse. Le titre sera égal à 99°, par supposition, et; en le multipliant par 5, on aura 495°, titre qui doit inspirer plus de confiance que celui trouvé d'abord.

Evaluation des degrés du chloromètre en volume du chlore et en poids.

D'après la graduation qui a été adoptée, 1 degré est équivalent à un centième de litre; conséquemment, 95°, par exemple, pour 10 grammes de chlorure de chaux, représentent $0^{lit.},95$. Pour 100 grammes, c'est $9^{lit.},5$, et

pour 1 kilogramme 95 litres. Ainsi, en rapportant par la pensée le titre au kilogramme de chlorure de chaux, le nombre de degrés exprimés par le titre représentera un égal nombre de litres de chlore sec, à zéro de température et à $0^{m},760$ de pression.

Un litre de chlore, dans cette circonstance, pèse $3^{gr},1689$. On aura donc, pour 1 kilogramme de chlorure, ce poids répété autant de fois qu'il y aura de degrés dans le titre. Si, par exemple, le titre du chlorure est 108°, 1 kilogramme de ce chlorure contiendra,

$$3^{gr},1689 \times 108 = 342^{gr},2 \text{ de chlore.}$$

Détermination du titre du chlorure de chaux en versant la dissolution arsénieuse dans le chlorure.

Nous avons déjà signalé les avantages et les inconvéniens de cette manière d'opérer ; les avantages sont que l'on a immédiatement le titre du chlorure par le volume de dissolution arsénieuse employé ; les inconvéniens, que le chlorure de chaux étant rendu acide par la dissolution arsénieuse, il se fait une perte considérable de chlore : nous ajouterons encore que le terme de l'opération ne s'annonce pas aussi facilement que dans le procédé inverse. Cependant on peut éviter ces inconvéniens en opérant de la manière suivante :

La mesure de dissolution de chlorure sera reçue dans le petit flacon à l'émeri, O, et on y versera peu à peu la dissolution avec la burette M, en n'agitant le flacon que légèrement. De temps en temps on le fermera avec son bouchon qu'on aura mouillé la première fois, s'il ne l'était pas, et on lui donnera quelques secousses.

On continuera ainsi l'opération sans difficulté; mais comment reconnaître le terme de l'opération ?

On peut y parvenir en ajoutant de temps en temps une goutte de dissolution d'indigo. Tant qu'elle sera détruite, il restera du chlore en excès, et la dernière goutte qui ne sera pas décolorée annoncera la fin de l'opération. Mais les tâtonnemens nombreux qu'on aura été obligé de faire altéreront le titre de l'essai, et il sera nécessaire d'en recommencer un second. Cette fois, on pourra approcher du titre à un très petit nombre de degrés près, et ne commencer qu'à cette époque à ajouter l'indigo.

Au lieu d'opérer ainsi, il sera plus commode de colorer avec l'indigo la dissolution arsénieuse; bien entendu qu'elle aura été titrée dans cet état. On conçoit que la dernière goutte de dissolution arsénieuse, qui ne sera pas nécessaire, restera colorée dans l'endroit où elle tombera. C'est là qu'il faut l'observer; car, en agitant, la couleur s'affaiblira trop pour rester sensible. On pourrait à la vérité colorer assez fortement la dissolution arsénieuse pour qu'une seule goutte colorât suffisamment toute la liqueur; mais on aurait à craindre l'inconvénient d'altération reproché à l'indigo.

La manière d'opérer qui vient d'être décrite donne des résultats identiques avec ceux du premier procédé. J'en ai fait l'épreuve un grand nombre de fois; mais elle n'a pas d'avantages assez marqués pour mériter la préférence.

Emploi du cyanoferrure de potassium comme réactif chlorométrique au lieu de l'acide arsénieux.

Les instrumens, les manipulations, sont absolument

les mêmes que pour l'acide arsénieux ; peu de mots seront par conséquent nécessaires pour faire comprendre le procédé chlorométrique au cyano-ferrure de potassium.

La dissolution est d'abord préparée de manière qu'elle détruise un volume de dissolution normale de chlore égal au sien. En prenant du cyano-ferrure de potassium, tel qu'on le trouve dans le commerce, il en a fallu à peu près 35 grammes pour faire un litre de dissolution.

Cette dissolution de cyano-ferrure de potassium n'a aucune action, ou au moins qu'une très faible sur le chlorure de chaux ; mais si, préalablement au mélange, on la rend acide, elle agit alors instantanément sur le chlorure et prend une couleur jaune qu'elle conserve pendant toute l'opération, même après la saturation. Pour reconnaître le terme précis de la saturation, on ajoute une goutte de dissolution d'indigo à la dissolution saline, qui prend à l'instant une belle couleur verte résultant du mélange du jaune et du bleu. Cette couleur va s'affaiblissant, et repasse au jaune à mesure que l'indigo se détruit par les progrès de la saturation ; mais une nouvelle goutte d'indigo la ramène au vert, jusqu'à ce que enfin elle disparaisse subitement et passe au jaune à l'instant où tout le cyano-ferrure de potassium est détruit. En un mot, la marche de l'opération est absolument la même qu'avec la dissolution arsénieuse. L'exactitude dans le titre du chlorure est la même de part et d'autre ; et, quoique le moment où la saturation est dépassée ne soit pas tout-à-fait aussi tranché qu'avec la dissolution arsénieuse, il est cependant très facile de le saisir.

Ce que nous avons dit des deux manières d'opérer avec la dissolution arsénieuse, c'est-à-dire, de verser la dissolution de chlore dans la dissolution arsénieuse, ou celle-ci dans l'autre, s'applique exactement au cyano-ferrure de potassium, et si bien, que nous croyons inutile d'entrer à cet égard dans aucun détail particulier.

Emploi du nitrate de protoxide de mercure comme réactif chlorométrique.

Le nitrate de protoxide de mercure, mêlé avec une dissolution de sel marin, ou avec de l'acide muriatique, donne un précipité blanc de chlorure de mercure, qui disparaît complétement en peu d'instans et se change en chloride par l'addition d'une dissolution de chlore ou de chlorure de chaux, pourvu que, dans le mélange, il reste assez d'acide libre pour saturer la base du chlorure. Il conviendra donc, au moment de l'essai, d'ajouter à la dissolution de nitrate de mercure un peu d'acide muriatique, qui remplira le double objet de saturer la base du chlorure et d'aider à précipiter le mercure à l'état de chlorure (1).

Les instrumens et les manipulations sont absolument les mêmes que pour l'acide arsénieux et le cyano-ferrure de potassium. Seulement, et c'est un avantage propre au nitrate de mercure, l'on n'a pas besoin de l'indigo pour reconnaître le terme de la saturation. Ce terme est annoncé par l'instant précis où le précipité de

(1) Comme le nitrate de mercure est suffisamment acide pour saturer l'alcali du chlorure, il vaudra mieux n'ajouter que du sel marin; car si l'on met trop d'acide muriatique, il se forme de l'eau régale, et le titre du chlorure en est très altéré.

chlorure de mercure disparaît complétement, ou est prêt à disparaître par l'addition d'une seule goutte de chlorure de chaux. Je conseille, dans tous les cas, de faire l'essai dans le flacon O au lieu du bocal G, et de secouer fortement le flacon de temps en temps après l'avoir bouché; on retient ainsi un peu de chlore qui s'échappe quand on opère avec le bocal G. Il m'est arrivé de trouver jusqu'à 5 degrés de différence dans le titre d'un même chlorure en employant les deux procédés.

En se servant d'un flacon, on peut indifféremment verser le chlorure dans le nitrate de mercure, ou réciproquement; les titres trouvés dans les deux cas sont les mêmes; mais si l'on opérait dans un vase à large ouverture, du chlore se perdrait, et le titre du chlorure pourrait être inexact de plus de $\frac{1}{10}$.

Je dois faire remarquer ici à l'égard de l'emploi du nitrate de mercure comme réactif chlorométrique, que c'est M. Balland de Toul qui l'a indiqué le premier dans une note adressée à l'Académie des Sciences le 7 décembre 1829. Mais son procédé était très inexact, car il prescrivait de mettre la dissolution de chlorure de chaux dans un verre à pied, et d'y verser du nitrate de mercure jusqu'à ce qu'il se formât un précipité ne disparaissant pas par l'agitation. Or, cette manière d'opérer donnant des erreurs considérables, ne pourrait pas être adoptée pour déterminer le titre du chlorure de chaux.

Plus tard, en 1831, vol. 46, p. 400 de ce journal, M. Marozeau a reproduit l'emploi du nitrate de mercure, mais sans l'inconvénient grave que je viens de signaler, parce qu'il a prescrit de verser le chlorure de chaux dans le nitrate de mercure. Cette modification a rendu praticable l'emploi du nitrate de mercure comme

réactif chlorométrique, et je ne puis expliquer l'abandon dans lequel il est resté jusqu'à présent, que parce qu'il n'avait peut-être pas été régularisé suffisamment. Quelques manufacturiers en ont cependant fait l'essai, mais ils l'ont bientôt abandonné faute d'avoir su s'en servir convenablement. On ne saurait en être surpris; les plus légers inconvéniens, en apparence sans importance, suffisent souvent dans la pratique des arts pour empêcher l'emploi d'un procédé, comme aussi de très légères modifications peuvent en assurer le succès.

La préparation du nitrate de protoxide de mercure se fait sans difficulté. On pèsera $18^{gr},124$ de mercure; on les dissoudra à froid dans environ 200 centim. cubes d'acide nitrique à 22° B., et lorsque la dissolution sera opérée, on l'étendra d'eau de manière qu'elle fasse un litre. Si le mercure a été parfaitement maintenu au minimum, la liqueur se trouvera titrée; mais dans tous les cas il sera nécessaire de vérifier le titre avant de s'en servir. C'est par ce motif que je préfère faire une dissolution de mercure sans m'astreindre à de trop minutieuses précautions, et que j'en détermine ensuite le titre. Peu importe en effet dans ce cas qu'elle contienne ou non du nitrate de mercure peroxidé; ce sel n'a aucune influence dans l'essai, et ne peut altérer le titre du chlorure, quoique M. Marozeau ait avancé le contraire.

Conclusion sur les trois procédés chlorométriques qui viennent d'être décrits.

Nous avons déjà remarqué que ces trois procédés sont tout-à-fait semblables; mais nous ne balançons cependant pas à donner la préférence à l'emploi de l'acide arsénieux,

Chacun des trois liquides a une stabilité suffisante. Une dissolution d'acide arsénieux laissée plus de six mois avec de l'oxigène pur n'en avait absorbé qu'une très petite quantité. Avec l'air atmosphérique l'absorption est encore moindre. On peut d'ailleurs, pour éviter jusqu'au moindre soupçon d'altération, distribuer la liqueur arsénieuse, après l'avoir titrée, dans des flacons à l'émeri, de demi-litre, que l'on remplit entièrement, et que l'on ferme avec leur bouchon imprégné de suif. Un flacon de demi-litre suffit pour cinquante essais.

Le cyanoferrure de potassium ne paraît pas susceptible de la moindre altération, surtout à l'état solide, et rien n'empêche de le conserver dans cet état en poudre dans des flacons fermés, après l'avoir titré. On peut même le distribuer en paquets pour un litre de dissolution.

Quant au nitrate de mercure, il paraît qu'il peut s'altérer avec le temps, mais très lentement, et sans pouvoir jamais affecter l'exactitude des essais, lorsque, après l'avoir titré, on le distribuera dans des flacons de demi-litre fermés exactement.

La préférence pour la terminaison de l'essai est acquise à la dissolution arsénieuse légèrement colorée en bleu avec l'indigo. A l'instant même où l'opération est terminée, la liqueur se décolore complétement et ressemble à de l'eau.

La fin de l'opération avec le cyanoferrure de potassium est annoncée avec un peu moins de netteté par le passage de la couleur verte à la couleur jaune; mais avec un peu d'habitude on ne peut pas commettre d'erreur sensible sur ce point.

Avec le nitrate de mercure la fin de l'opération s'annonce par la disparition du précipité de chlorure de mercure sans avoir besoin de recourir à l'indigo. Bien que ce terme ne soit pas aussi tranché que pour la dissolution arsénieuse, il l'est suffisamment pour qu'on n'en puisse tirer aucune objection contre le procédé. Que le chlorure contienne ou non des sulfates, peu importe ; le sulfate de mercure est aussi bien décomposé que le chlorure et transformé en chloride.

La dilution du chlorure n'altère pas l'exactitude de l'essai. Avec un chlorure dont le titre était 100°, on a obtenu exactement le même résultat après l'avoir étendu de quatre fois son volume d'eau ; ce qui en avait réduit le titre à 20°. On n'a pas non plus remarqué de différence sensible avec le cyanoferrure de potassium et le nitrate de mercure.

Essai des oxides de manganèse.

L'essai des oxides de manganèse est tellement lié à celui des chlorures ; il est d'ailleurs si important, qu'il nous a paru nécessaire d'indiquer ici, avec les détails convenables, la manière de le faire.

Le procédé qui nous a le mieux réussi, et qui est en même temps le plus direct, consiste à recueillir le chlore que peut fournir un poids constant d'oxide de manganèse, et à le mesurer par l'un des moyens chlorométriques que nous avons décrits. Mais comme les appareils ont une grande influence sur l'exactitude des résultats, et que, dans les arts, un procédé ne devient usuel que lorsqu'il est d'une facile exécution, nous

nous sommes attachés à remplir cette double condition, exactitude et simplicité.

En supposant le peroxide de manganèse parfaitement pur, il suffirait d'en prendre un poids de $3^{gr},980$ pour obtenir, en le traitant par l'acide hydrochlorique, un litre de chlore sec à 0° de température et $0^{m},760$ de pression. Ce chlore, reçu dans une dissolution de potasse, qui serait ensuite ramenée au volume d'un litre, donnerait un chlorure normal à 100°. Un poids égal d'un autre oxide de manganèse, traité semblablement, donnerait un chlorure dont le titre représenterait fidèlement celui de l'oxide de manganèse. Soit ce titre 50°; cela veut dire que sous le même poids le manganèse soumis à l'essai ne peut fournir que la moitié du chlore qu'a donné le manganèse pur, et que là où il faudrait un poids P de ce dernier, il en faudrait un poids $P\frac{100}{50}$ de l'autre pour obtenir la même quantité de chlore.

M. Robiquet a décrit dans le Dictionnaire de Technologie les appareils que j'employais pour ces essais; mais je les ai depuis perfectionnés. Au lieu d'un tube d'un assez gros diamètre, long et très incliné, dans lequel je recueillais le chlore au moyen d'un lait de chaux ou d'une dissolution de potasse, je me sers aujourd'hui d'un matras S d'environ demi-litre de capacité, à col long et assez large. Voici la description de tout l'appareil.

t petit matras d'environ 5 centimètres de diamètre, destiné à recevoir l'oxide de manganèse qu'on doit traiter par l'acide muriatique. Il est chauffé sur un petit fourneau avec du charbon, ou sur un petit réchaud cylindrique avec une lampe à huile ou à alcool. Dans ce dernier cas, le matras ne doit pas être exposé immédiatement à l'action

ce n'est pas assez de connaître la quantité de chlore qu'il donne ; il faut encore déterminer la dépense en acide muriatique. Par exemple, avec de l'oxide de manganèse pur, la moitié de l'acide employé est convertie en chlore. Si l'oxide était au degré d'oxidation 1 $\frac{1}{2}$, de 3 parties d'acide employé, il n'y en aurait qu'une de convertie en chlore. Enfin, si le manganèse contient du fer, de la baryte, ces corps étrangers neutraliseront une quantité d'acide muriatique proportionnelle à leur quantité.

On peut arriver facilement à connaître la quantité d'acide muriatique employée relativement à celle du chlore obtenu. Pour dissoudre 3^{gr},980 d'oxide de manganèse pur, qui fournissent 1 litre de chlore, il faut une quantité d'acide muriatique équivalente à 175,72 degrés acidimétriques. La moitié de cet acide 87,86 saturerait le protoxide de manganèse, et l'autre moitié serait convertie en 100 degrés de chlore. C'est le minimum d'acide qu'il soit possible d'employer. Il s'agit maintenant de savoir si, étant donné de l'acide muriatique, on pourra le convertir en chlore sans perte, en le traitant par un excès d'oxide de manganèse pur; c'est-à-dire si nous aurons 100 degrés de chlore pour 175,72 degrés acidimétriques d'acide muriatique. J'en ai fait l'expérience, et j'ai obtenu ce résultat à cinq centièmes près seulement.

En effet, 25 cent. cubes d'acide muriatique, équivalant à 285°,7 alcalimétriques, traités par 8 grammes d'oxide de manganèse, ont donné 1 litre de dissolution de chlore, au titre de 152°,1, représentant 267°,27 d'acide. Après l'expérience il a fallu 15° de carbonate de soude pour saturer la dissolution de manganèse en l'amenant au point de ne plus dissoudre le précipité

formé par ce sel. Il était donc resté 15° d'acide libre, qui, réunis aux 267°,27, donnent 282°,27. On en avait employé 285°,7; ainsi il manque 2°,43; c'est-à-dire moins de un centième de la quantité employée. L'expérience prouve donc que sur 285°,7 d'acide employés, il y en a 15 qui, en présence de l'oxide de manganèse, n'ont pas été convertis en chlore : cela fait à peu près 5 pour 100.

Maintenant, pour déterminer la quantité d'acide muriatique dans le traitement de divers oxides de manganèse, j'ai pris 3gr,98 de chacun, et je les ai dissous dans 25 centimètres cubes d'acide muriatique équivalant à 250°,2. Je me suis assuré que le chloride de fer n'est pas décomposé par le peroxide de manganèse; en sorte qu'en saturant la dissolution avec du carbonate de soude titré, jusqu'au moment où le précipité commence à ne plus se dissoudre, on a réellement tout l'acide qui était resté dans la liqueur.

Manganèse d'Allemagne, en masse cristalline.

Chlore obtenu.....	95°,2 =	167°,3 d'acide
Carbonate de soude pour saturation.....		79°,0
Donc perte ou acide disparu.		3°,9
		250°,2

Manganèse de la Mayenne.

Très facilement dissous par l'acide muriatique; léger trouble avec sulfate de soude.

Chlore obtenu.....	52°,5 =	92,2 acide
Carbonate de soude pour saturat.		127,0
Perte ou disparu.....		31,0
		250,2

Manganèse de Bourgogne.

Dissolution se fait très bien.

Chlore obtenu.....	68°,5 =	120,4 acide
Carbon. de soude pour saturat.		103,0
Perte ou disparu.....		26,8
		250,2

Manganèse de la Dordogne.

Barytique et ferrugineux.

Chlore obtenu.....	68°,1 =	119°,7 acide
Carbon. de soude pour saturat.		103,0
Perdu ou disparu.....		27,5
		250,2

Manganèse du Cher.

Très peu ferrugineux, dissolution verdâtre, résidu sableux.

Chlore.....	53°,5 =	94° acide
Carbonate de soude pour saturat.		147
Perdu ou disparu		9,2
		250,2

Manganèse venant d'Angleterre.

Chlore obtenu.....	87°,9 =	154°,4	acide
Carbon. de soude pour saturat.		82 ,0	
Perdu ou disparu		13 ,8	
		250 ,2	

L'origine de ces divers oxides de manganèse ne m'était pas parfaitement connue ; les échantillons en sont d'ailleurs très variables. Aussi n'ai-je eu d'autre intention que de citer des exemples de la manière de procéder dans la détermination du titre des oxides de manganèse sous le rapport de leur emploi dans la préparation du chlore. Corps étrangers, degré d'oxidation, peu importe ; l'essai fait connaître la quantité de chlore qu'on peut obtenir, et la dépense en acide muriatique ; ce sont les deux seuls élémens du calcul du prix de revient du chlore. Ainsi, l'oxide de manganèse du Cher, qui ne donne que 53°,5 de chlore au lieu de 100° s'il eût été absolument pur, à part l'augmentation de frais de transport occasionée par la matière étrangère, qui est en grande partie du sable, et l'inconvénient de cette matière étrangère dans les appareils, serait employé avec moins de perte d'acide muriatique que les manganèses de la Mayenne et de Bourgogne.

Le procédé que je viens de décrire, pour titrer un oxide de manganèse, me paraît le plus simple et le plus convenable, en ce qu'il se lie très étroitement aux procédés chlorométriques ; mais on peut employer avec une égale exactitude celui qui a été décrit à la page 33 de cette instruction. J'avais cru pouvoir encore en indiquer

un autre très simple qui aurait consisté à déterminer la quantité d'oxigène utile dans un manganèse par la quantité de cuivre dissous dans l'acide sulfuriq ue dilué, en présence de ce manganèse ; mais j'ai dû y renoncer après avoir reconnu que le peroxide de fer favorise, comme les oxides de manganèse, la dissolution du cuivre dans l'acide sulfurique.

Observation importante sur l'acide muriatique.

Il est essentiel pour tous les essais qui viennent d'être décrits, que l'acide muriatique soit pur, ou au moins exempt d'acide sulfureux ; car cet acide détruit le chlore, et ferait éprouver une perte proportionnelle à la quantité de chlore détruite. L'acide muriatique du commerce en contient presque toujours, et quelquefois des quantités considérables. On en reconnaît la présence et la quantité au moyen du chlorure titré qu'on verse dans une mesure d'acide muriatique coloré légèrement en bleu avec la dissolution d'indigo, et on opère absolument comme si l'on voulait titrer la dissolution arsénieuse. L'acide sulfureux est détruit le premier, et la couleur bleue ne disparaît qu'au moment où le chlore est en excès. La première goutte de chlorure fait-elle disparaître la couleur bleue communiquée à l'acide muriatique ? Cet acide ne contient point d'acide sulfureux. En faut-il au contraire 6° ? L'acide muriatique contient de l'acide sulfureux, et à fort peu près 6 centièmes de son volume ; car un volume de gaz sulfureux correspond sensiblement à un volume de chlore. D'après ce résultat on se débarrasse facilement de l'acide sulfu-

reux en ajoutant un volume convenable de chlorure ; mais comme le chlorure est délayé, et qu'on affaiblirait l'acide muriatique, il sera mieux de prendre une petite portion d'acide muriatique dans un matras, et de la chauffer légèrement avec de l'oxide de manganèse. Le chlore qui se dégagera sera reçu au moyen d'un tube dans l'acide muriatique jusqu'à ce que tout l'acide sulfureux soit détruit. L'acide muriatique sera exempt d'acide sulfureux lorsqu'une goutte de chlorure décolorera instantanément la couleur d'indigo qu'on lui aura communiquée, et exempt de chlore lorsqu'il ne détruira pas la même couleur.

Expériences Electro-Magnétiques ;

Par M. Peltier.

Les expériences électro-magnétiques ayant toutes été faites avec des conducteurs étroits, tels que des fils de un à trois millimètres de section, il en est résulté une complexité d'effets qui a fait méconnaître la simplicité de l'action primitive.

Lorsqu'on place un fil conducteur sous une aiguille librement suspendue, et qu'on le fait traverser par un courant électrique, on sait que l'aiguille est déviée, le pôle austral à gauche. Dans ce premier moment, la force électrique produit son maximum d'effet, parce que l'aiguille, parallèle au courant et placée sur lui, en reçoit

l'action la plus directe sur toutes ses molécules magnétiques. Mais à peine la déviation a-t-elle parcouru quelques degrés, qu'il s'opère pour chacun des arcs décrits, des variations nombreuses dans les résultantes; une grande partie de ces variations provient de la portion de l'aiguille que son écartement soustrait à l'action immédiate du courant; il ne reste à ce dernier qu'une influence d'autant plus oblique, que l'aiguille est plus voisine du fil conducteur. En augmentant la déviation, une partie de l'aiguille cesse de recevoir l'action du courant : si elle est poussée jusqu'à 70 ou 80°, les parties centrales seules en reçoivent une direction. Ces actions réciproques sont excessivement complexes, et c'est pourquoi j'ai dû analyser et mesurer chacune des parties, dans mes recherches sur les électromètres dynamiques. J'ai donc étudié séparément, autant que je l'ai pu, les influences d'un courant électrique, selon les distances verticales ou latérales, selon le poids et la forme des aiguilles, l'intensité de leur magnétisme et enfin la largeur et la longueur des conducteurs la plus appropriée à chacun des électromoteurs. Avec des lames ayant pour largeur une fois et demie la longueur de l'aiguille, je retranchai une des complications du résultat, celle qui provient de la diminution de l'action directe de l'électricité. Et en effet, quelle qu'ait été sa déviation, l'aiguille trouvait sous tous les azimuts une égale quantité d'actions électriques qui ne différaient alors que sous le rapport de l'angle de l'application. J'ai mesuré cette différence par un autre moyen, mais ce n'est que lorsque je publierai ces recherches que je ferai connaître la valeur de chacune de ces influences et les précautions

qu'il faut prendre pour faire de bons multiplicateurs. Je me borne aujourd'hui à communiquer quelques résultats particuliers provenant des influences réciproques d'un courant électrique et de l'aiguille aimantée.

On fixe verticalement et dans le méridien magnétique une lame de cuivre, large d'une fois et demie au moins la longueur de l'aiguille que l'on veut employer : cette dernière horizontale, suspendue par un long fil de soie, est placée près d'elle. On fait passer un courant électrique dans la lame, de manière à ce que le pôle austral soit à gauche. Si l'aiguille a été placée bien au centre de la lame, le courant agit sur elle d'une manière uniforme sur toute la longueur et l'attire directement et parallèlement à elle-même : cet effet se reproduit toujours, quelque forme et quelque suspension qu'ait l'aiguille, astatique ou non. Il en résulte que les effets ont été semblables sur l'un comme sur l'autre pôle, et il s'établit un équilibre stable au contact immédiat de l'aiguille et du conducteur, si la pesanteur est neutralisée par une suspension appropriée ; ou bien dans leur rapprochement, si la pesanteur entre comme une constituante. Cet effet est considérablement augmenté si le courant, au lieu d'une lame très large, traverse deux fils écartés et placés, l'un devant un pôle, l'autre devant l'autre pôle. L'aiguille se précipite alors avec force sur les fils et s'y tient collée par les deux bouts.

Cette égalité d'action est altérée aussitôt qu'on place l'aiguille un peu plus vers un bord de la lame que vers l'autre. L'aiguille ne s'avance pas alors parallèlement à elle-même, mais par un mouvement oblique qui la ramène vers le milieu. La progression n'est plus égale

aux deux pôles; l'extérieur, celui qui est près du bord de la lame, éprouve un déplacement plus grand que le pôle intérieur. Si l'extrémité de l'aiguille déborde de quelque peu la lame, cette inégalité de marche devient plus grande; le pôle extérieur a augmenté la vitesse de sa marche, le pôle intérieur a diminué la sienne. Enfin il est une position dans laquelle le pôle intérieur reste sans mouvement et laisse au pôle extérieur toute l'action attractive. Dans cette expérience, il est nécessaire de suspendre l'aiguille par les deux extrémités, au moyen de deux longs fils de soie. Si la suspension était appliquée au centre de l'aiguille, sa résistance formerait un axe autour duquel tournerait le pôle le plus attiré, et conséquemment donnerait à l'autre pôle un mouvement rétrograde qui simulerait une répulsion. Il est même nécessaire de prolonger l'axe de l'aiguille par des ailes en paille, afin d'avoir des suspensions tout-à-fait en dehors de l'aiguille.

Si la moitié de l'aiguille déborde la lame, tous ces effets augmentent; l'attraction du pôle extérieur est considérable, le pôle intérieur a cessé d'être neutre, il est repoussé et l'aiguille exécute une déviation qui a son axe entre ce dernier pôle et le centre.

Pour connaître la cause de ces divers résultats, j'ai remplacé la lame de cuivre par neuf gros fils du même métal, alignés parallèlement et dans le même plan, formant une largeur égale à celle de la lame. L'instrument est fait de manière à ce que je puisse me servir du tout ou d'une partie de ces fils. J'ai répété les mêmes expériences avec ce nouveau conducteur : lorsque tous les fils font partie du circuit, les effets sont semblables à ceux de

la lame; mais il n'en est plus de même lorsqu'on varie le nombre des fils actifs selon la position de l'aiguille. Lorsque l'aiguille, placée sur le côté de la ligne médiane, produisait l'état neutre du pôle intérieur ou sa répulsion, je rétablissais l'équilibre en supprimant les courans extrêmes, ceux qui traversaient les fils que le pôle intérieur avait abandonnés et qui n'en recevaient que des actions très obliques. Il est évident que l'altération des effets avait au moins une de ces causes dans ces courans éloignés, et qu'il était nécessaire de déterminer l'espèce d'influence qui leur appartenait.

Je devrais, il est vrai, tenir compte également du résultat des actions à peu près parallèles de toute la lame sur la moitié extérieure de l'aiguille, ainsi que de la portion tout-à-fait latérale du courant, mais ce serait confondre des actions qu'il faut étudier séparement. Je ne m'occupe donc actuellement que des influences dues à cette portion de la lame que laisse libre le déplacement de l'aiguille. Je cherchai dès lors à reconnaître si cette influence antagoniste provenait de l'action trop oblique du courant sur la portion interne de l'aiguille, sur la portion en regard du conducteur ou de son action devenue possible sur la portion externe. Cette solution était d'autant plus intéressante qu'elle paraissait toucher au fond même de la question du magnétisme; savoir, s'il était le produit du mouvement ou d'un double fluide séparé, l'un dominant vers un pôle et l'autre dominant vers l'autre pôle. Pour y parvenir, il fallait donner aux aiguilles des formes propres à présenter ou soustraire à l'action du courant telle ou telle portion de son magnétisme. Je fis pour cet effet des aiguilles avec des lames élastiques que je plaçais

de champ : cette disposition me donnait la facilité de courber les portions que je voulais, afin de soustraire leurs sphères magnétiques à l'action des courans latéraux.

En courbant en dehors les extrémités de l'aiguille, la répulsion cessa presque en totalité ; la marche de l'aiguille en fut modifiée ; la déviation en fut moins grande et son mouvement général se transformait sensiblement en une translation latérale vers le centre des courans. En augmentant la courbure de l'aiguille, la translation latérale vers le centre devint plus évidente : si je poussais la courbure jusqu'au cercle complet, il n'y avait plus de répulsion possible. Je formai plusieurs anneaux magnétiques, les uns de lames minces, les autres de gros fils d'acier trempé ; les deux extrémités fortement appliquées complétaient le circuit. Ces anneaux conservaient leurs pôles, affaiblis seulement dans leur action par leurs influences antagonistes. Placés près de la lame verticale, les anneaux tournaient sur leur centre pour prendre la position du pôle austral à gauche. Suivant le sens du courant, cette position obligée du pôle austral à gauche, plaçait les pôles tantôt près de la lame, tantôt de l'autre côté du diamètre. Si dans l'état de repos les pôles étaient près de la lame, et que l'on fît passer le courant de manière à les repousser dans le diamètre opposé, le mouvement imprimé au cercle magnétique n'était jamais une répulsion directe, mais un mouvement oblique pour produire le demi-tour nécessaire à l'équilibre du pôle austral à gauche. A mesure que les pôles s'approchaient de ce point d'équilibre, le mouvement circulaire se transformait successivement en un mouvement attractif vers la lame. Dans

cette expérience il n'y a plus de répulsion, mais direction et attraction. La suspension étant au centre d'un cercle, les forces secondaires de résistance étaient atténuées, et le mouvement imprimé par le désaccord du courant, était une rotation autour de l'axe, pour placer les mouvemens dans des sens similaires.

J'ai remplacé ces anneaux magnétiques par un anneau solénoïde. Les deux extrémités du fil étaient soudées à des pivots d'acier placés au centre et formant un axe, au moyen duquel tournait cet anneau. L'un des pivots reposait dans un godet d'acier plein de mercure, l'autre pénétrait dans un godet supérieur par un petit trou percé dans le fond, et trop petit pour permettre au mercure de s'échapper. Ainsi disposée, cette roue électrique pouvait tourner d'une manière continue, avec une grande facilité. Lorsqu'un courant la traversait, il n'en était pas de cet anneau comme de l'anneau magnétique, il n'avait pas conservé ses pôles, et le cercle restait immobile près d'un aimant; ou s'il s'opérait quelque mouvement, il n'était dû qu'à l'inégalité du cercle formé, qui s'équilibrait par une oscillation peu étendue.

Le courant indéfini fut remplacé à son tour par un courant fini, c'est-à-dire, que la lame d'une longueur suffisante pour être conçue comme indéfinie par rapport à l'aiguille, fut remplacée par un autre conducteur, soit lame, soit fil, formant une anse fermée, ne présentant que 6 à 8 millimètres de courant vertical; les courans des bras étant invers, se neutralisaient l'un l'autre. L'aiguille, au contraire, avait deux centimètres de largeur et posée de champ au bout d'un long levier en paille, contrebalancée par un poids. Je promenai le courant sur

tout un côté de l'aiguille et de manière à ce qu'il n'eût pas d'influence sur les demi-sphères extérieures de l'aiguille, et le moins possible sur celles de la portion extrême qui s'étend du pôle à l'extrémité. Le courant était alors constamment attractif ou répulsif selon le sens.

A l'exception de celles faites avec le cercle magnétique et le cercle dynamique, les expériences précédentes ont toutes été faites avec un courant dont le sens était attractif avec l'aiguille. Les résultats qui en ressortirent furent toujours un équilibre stable; l'aiguille appliquée sur le conducteur y restait attachée : ou si le courant était trop faible, un simple rapprochement avait lieu; elle gardait un équilibre dans lequel la pesanteur, comme nous l'avons dit, entrait comme une des constituantes. Au lieu de la suspendre immédiatement, je plaçai l'aiguille au bout d'un levier horizontal; si le courant alors n'était pas suffisant pour vaincre l'inertie de tout le système, l'aiguille restait en repos; si le courant l'avait vaincue, l'équilibre ne se réalisait qu'au contact avec une aiguille astatique ou avec une simple aiguille, si l'on plaçait convenablement l'appareil.

Il en est tout autrement avec un courant inverse; il n'y a plus d'effets simples. Ce ne sont plus les actions réciproques du courant et du magnétisme qui produisent seules un équilibre stable, ce dernier ne peut plus exister que sous l'influence des forces étrangères qui entrent comme constituantes, telles que l'inertie, la pesanteur, la résistance de la suspension et le magnétisme terrestre. Pour apprécier si la répulsion est une force spéciale et active comme l'attraction, j'ai multiplié les expériences avec des aiguilles de toutes les formes ou seules ou

composées, avec des aiguilles astatiques librement suspendues par un ou plusieurs fils, en plaçant le point ou les points de suspension, du centre de l'aiguille jusqu'aux extrémités des plus longs leviers auxquels elles étaient attachées. J'ai reproduit les mêmes expériences, soit en faisant entrer les forces étrangères dont nous avons parlé, soit après leur neutralisation. Dans le premier cas, l'équilibre obtenu n'appartenait pas au concours unique d'un courant sur le magnétisme, mais à des résistances accessoires toujours complexes. Dans le second cas, c'est-à-dire après la neutralisation des résistances extérieures, il est impossible d'avoir un équilibre stable, la répulsion n'est même plus possible, comme l'a démontré le cercle magnétique, l'aiguille pirouette aussitôt et devient attractive.

De cette suite d'expériences, il résulte, suivant nous, que la répulsion n'est pas comme l'attraction une force spéciale, mais un effet du désaccord de mouvemens opposés, maintenus dans l'état d'opposition par des forces secondaires. La répulsion ne peut donc pas entrer dans les calculs comme l'égale et l'antagoniste permanente de l'attraction ; même dans son maximum d'effet par l'adjonction des forces étrangères : leur différence est d'autant plus grande que l'on est parvenu à mieux atténuer ces dernières. Dans tous les cas, la répulsion complexe n'est l'égale de l'attraction qu'au point d'équilibre, au delà et en deçà duquel elle suit une diversité de lois selon la part de chacune des forces concordantes. Cette infériorité est évidente dans les expériences précédentes aussi bien que dans la suivante. On fait un solénoïde d'une hélice très étroite de 2 à 3 millimètres de

diamètre. On peut la suspendre par son centre, ou mieux encore la placer à l'extrémité d'un levier de trois ou quatre décimètres porté par des pivots. On y fait passer un fort courant, puis on présente le pôle similaire d'un aimant, l'attraction est vive comme cela doit être, mais si on présente le pôle contraire, il y aura rarement une faible répulsion; souvent l'effet sera nul, plus souvent encore l'attraction l'emportera, c'est-à-dire que les courans attractifs extérieurs de l'hélice l'emporteront sur les courans répulsifs intérieurs les plus rapprochés du barreau. Cet effet cesse d'avoir lieu si l'hélice est d'un large diamètre; la distance des courans attractifs rend leur influence inférieure au concours des forces qui produisent la répulsion. La diversité d'effets obtenue dans cette expérience avec une hélice étroite, tient à la force et à la position du barreau : avec un aimant un peu fort, et en évitant le plus possible les attractions obliques qui diminuent l'énergie de la résultante, l'attraction a toujours lieu.

Les résultats de ces expériences ne concordent aucunement avec la théorie des fluides magnétiques, ni entièrement avec celle des courans moléculaires. Dans cette dernière hypothèse, les anneaux ne devraient plus avoir de pôles : suivant la première, les courans latéraux d'un large conducteur qui agissent sur les sphères extérieures de l'aiguille ne devraient pas produire de répulsion; le fluide austral, par exemple, doit être identique à lui-même autour du pôle qui le contient et ne doit pas produire l'attraction d'un côté et la répulsion de l'autre. Et semblablement à l'autre pôle pour le fluide boréal. Les expériences sont toutes contraires à la théorie des

deux fluides. Elles s'accordent davantage avec celles des mouvemens polarisés autour des molécules; cependant pour rendre raison de tous les phénomènes, il faudrait admettre des modifications dans le sens du mouvement des sphères extrêmes et non une polarité régulière comme le représentent les spires d'un solénoïde. J'ai cherché par des expériences spéciales à connaître ces modifications; mais les résultats que j'ai obtenus ne sont pas assez concordans pour pouvoir les publier. J'aurais désiré faire de nouvelles expériences de courans sur des courans, mais n'ayant pas à ma disposition une puissance voltaïque suffisante, ni une table dynamique appropriée, j'ai dû y renoncer.

Mémoire sur l'Existence d'un Oxide et d'un Chlorure intermédiaire, et sur la Composition de quelques autres produits du même métal;

Par M. J. Malaguti.

Il y a peu de combinaisons auxquelles donne naissance le tungstène, qui aient été complétement étudiées sous le rapport de leur composition; de sorte qu'on peut dire que, jusqu'à présent, les chimistes se sont empressés d'indiquer plutôt l'existence de nouveaux composés de tungstène, que d'en mettre en évidence la nature.

Les travaux des frères d'Elhuyart, Vauquelin, Hatchett, Bucholz, Davy, Berzelius, Wœhler, etc., etc.,

ont beaucoup ajouté à l'histoire des combinaisons du tungstène, mais cependant il y a encore des lacunes à remplir.

Je ne me suis pas proposé de remplir toutes ces lacunes; mais, pouvant substituer quelques faits à quelques hypothèses, quoique les uns ne soient pas toujours en opposition avec les autres, je me suis empressé de les livrer à la publicité; je prouverai au moins que la science peut quelquefois prévoir les résultats, tout en se passant de l'expérience.

Oxide bleu de tungstène.

Avant Berzelius, les chimistes admettaient que la couleur bleue, que prend d'abord l'acide tungstique traité à chaud par l'hydrogène, tenait à la réduction d'une petite quantité de l'acide : d'autres chimistes croyaient que c'était un changement de couleur qui n'avait pas de rapport avec un changement de composition. Berzelius, dans son traité de chimie, s'exprime de la manière suivante : « Il est très vraisemblable que ce tungstate « (l'oxide bleu) est analogue, sous le rapport des pro- « portions de ses constituans, à la combinaison corres- « pondante que forme le molybdène; et, s'il en est ainsi, « il résulte de 81,1 parties d'acide tungstique et 18,9 « parties d'oxide tungstique, et il ne lui faut que 1 1/5 « pour cent de son poids d'oxigène pour se convertir en « acide tungstique. » Cela prouve qu'il ne s'est pas occupé de la proportion des élémens de l'oxide bleu, et que seulement, par analogie, il lui suppose une composition

elle, qu'elle peut être représentée par cette formule $\dot{W} + \dot{W}^4$.

J'avais déjà fait plusieurs essais infructueux pour vérifier la composition supposée de l'oxide bleu d'après l'augmentation de poids qu'il éprouvait par suite de la calcination, en se convertissant en acide tungstique : essais infructueux, dis-je, car les résultats n'étaient jamais l'accord, non pas dans les essais faits sur le même oxide bleu, mais sur les oxides bleus préparés en différentes occasions et par différens procédés. Si on calcine du bitungstate d'ammoniaque en vase clos, on obtient un oxide bleu-indigo qui, calciné à l'air, tantôt augmente de poids d'une manière à peine sensible, et tantôt n'augmente point. Toujours est-il, qu'il est difficile de trouver d'accord deux expériences sur six. Si on prépare de l'oxide bleu par voie humide en plongeant du zinc dans une liqueur acide tenant en suspension de l'acide tungstique, le produit n'est jamais exempt de cet acide, car l'oxide de couleur cuivreuse, qui se forme dans le même temps que l'oxide bleu, étant très peu stable, passe de suite à l'état d'acide. En faisant arriver de l'hydrogène sec sur de l'acide tungstique, on obtient toujours un résultat douteux, faute de connaître le moment où il faut arrêter l'action de l'hydrogène ; de manière que je pensais que, quel que fût le procédé employé, on obtiendrait toujours, soit des mélanges d'oxide bleu et d'acide tungstique, soit des mélanges d'oxide bleu et d'oxide tungstique.

J'ai heureusement trouvé le moyen d'avoir un oxide bleu à composition constante et invariable. Je mets de

l'acide tungstique très pur, préparé par la calcination du persulfure de tungstène, dans une boule soufflée sur un tube de verre vert, dont le diamètre et l'épaisseur sont les mêmes que celles des tubes de verre vert à analyse organique; j'effile une des deux extrémités, je fais communiquer l'autre avec un appareil à gaz hydrogène sec et j'échauffe la boule avec une lampe ordinaire à alcool. De la vapeur d'eau se dégage, l'acide tungstique devient bleu et très homogène en l'examinant au microscope. Le dégagement de la vapeur d'eau une fois arrêté, on peut chauffer avec la même lampe indéfiniment, il n'y aura ni eau dégagée, ni changement de couleur.

Voyant que l'action prolongée de l'hydrogène et de la chaleur telle que la peut donner une lampe ordinaire à alcool, produit une réaction qui a des limites, j'ai cherché à vérifier si ces limites sont constantes, soit sur divers acides tungstiques préparés par différens procédés, soit par des expériences successivement répétées. Le résultat de mes expériences a toujours été invariable toutes les fois que l'expérience a été faite dans les mêmes circonstances.

Je ferai remarquer qu'en échauffant en présence de l'air atmosphérique la boule de verre contenant l'oxide bleu, celui-ci se change de nouveau en acide tungstique, de façon qu'on peut, dans la même expérience, constater la diminution de poids qu'éprouve l'acide tungstique en se réduisant à l'état d'oxide bleu, et l'augmentation de poids qu'éprouve le même oxide bleu en se convertissant en acide tungstique.

Il serait inutile de donner les chiffres de toutes les expériences que j'ai faites avec l'acide tungstique préparé par différens procédés; je me bornerai seulement à don-

mer ceux que j'ai obtenus pour l'acide tungstique tiré du persulfure de tungstène.

	Acide tungstique.	Après l'action de l'hydrogène.	Perte pour cent.	Acide tungstique reproduit.
I.	gram. 1,984	1,924	3,024	1,984
II.	» 1,563	1,515	3,071	1,563
III.	» 1,891	1,830	3,067	1,890
IV.	» 1,276	1,237	3,054	1,275

La moyenne de la perte de l'oxigène est de 3,054 pour cent d'acide tungstique dans sa réduction à l'état d'oxide bleu par l'hydrogène. D'après cette diminution, cent parties d'oxide bleu sont composées de 82,28 tungstène, 17,72 oxigène : composition qui, exprimée en atomes, donne la formule $W^2 O^5$:

Tungstène.....	82,56
Oxigène.....	17,44
	100,00

Ainsi on a pour les combinaisons oxigénées du tungstène la série 2 . 2 1/2 . 3.

Que l'oxide bleu composé de cette manière soit vraiment un oxide, ou bien une combinaison d'acide et d'oxide tungstique, c'est ce que je n'ose pas décider. Quand même on parviendrait à décomposer cet oxide bleu en acide et en oxide tungstique, cela n'infirmerait nullement l'opinion que l'oxide bleu, tout en étant un véritable oxide, et non un sel basique, peut, par la seule action des moyens analytiques, donner naissance à des composés plus stables que lui. D'ailleurs, en comparant les propriétés de l'oxide bleu avec celles du protoxide,

je ne trouve pas qu'il y ait plus de raison de considérer l'oxide bleu comme un tungstate de tungstène, plutôt que comme un oxide intermédiaire. On n'objectera pas que l'oxide bleu ne donne pas de sels, car le protoxide n'en donne pas non plus.

Chlorures de tungstène.

Après H. Davy, qui avait remarqué que le chlore se combine avec le tungstène, M. Wöhler a fait connaître l'existence de plusieurs chlorures : il en a étudié les propriétés, mais il n'en a pas démontré par des analyses directes la composition atomistique.

Il existe trois chlorures : celui qu'on suppose correspondant au protoxide, un autre correspondant à l'acide, et un troisième qui, à cause du produit de sa réaction en contact avec l'eau, a été regardé comme correspondant aussi à l'acide; mais, ses caractères le séparant d'une manière fort remarquable du perchlorure, et on a toujours mis en doute son identité.

La marche que j'ai suivie pour faire l'analyse de ces trois chlorures a été très simple, et toujours la même. Comme je n'avais affaire qu'à des corps binaires, j'ai dosé un des élémens avec la plus grande précision, et l'autre je l'ai connu par différence. Le tungstène est celui des deux élémens que j'ai dosé directement en le calculant d'après la quantité d'acide tungstique obtenu en calcinant le produit solide de la décomposition du chlorure par l'eau.

On obtient le protochlorure en chauffant le tungstène métallique dans le chlore sec. Si on remplace le tungstène

métallique par du protoxide, on a le perchlorure. Le protosulfure de tungstène exposé à un courant de chlore sec donne le chlorure rouge. La marche de ces trois procédés est la même, sauf quelques petites modifications quand il s'agit du chlorure rouge.

Quant aux deux premiers chlorures, les chimistes ont toujours cru inutile de s'occuper de leur analyse directe. En effet, disent-ils, un chlorure métallique qui, par l'eau, se décompose et donne un oxide métallique sans que rien se dégage, doit être considéré en général comme un chlorure correspondant à l'oxide produit. Mais les chimistes ont toujours jugé intéressante l'analyse du chlorure rouge, ne fût-ce que pour constater s'il serait isomérique avec le perchlorure.

Si d'ailleurs j'ai fait l'analyse du protochlorure et du perchlorure, c'est que je me suis convaincu, en cherchant la composition du chlorure rouge, qu'en chimie il est facile de se tromper, malgré les apparences les plus positives; ensuite, parce que l'oxide de tungstène, qui résulte de la décomposition du protochlorure dans l'eau, sans être identique avec l'oxide bleu dont il simule en quelque sorte la ressemblance, est toujours plus oxigéné que le protoxide de tungstène. Je reviendrai sur cette remarque en parlant du chlorure rouge.

Maintenant, je me borne à donner le résultat de l'analyse du protochlorure et du perchlorure, réservant les détails pour l'instant où je parlerai de la composition du chlorure rouge. Du reste, la composition de ces deux chlorures est précisément la même qu'on leur avait supposée.

Protochlorure de tungstène.

	Matière.	Métal trouvé.	Chlore par diff.
I.	gram. 1,114	0,636	0,478
II.	» 0,917	0,524	0,393
III.	» 1,207	0,691	0,516

Ces chiffres amènent à la composition en centièmes :

Tungstène.....	57,61
Chlore.....	42,39
	100,00

et à la formule $W\,Cl^2$, qui donne :

Tungstène.....	57,20
Chlore.....	42,80
	100,00

Perchlorure de tungstène.

	Matière.	Métal trouvé.	Chlore par diff.
I.	gram. 1,370	0,640	0,730
II.	» 1,287	0,601	0,686
III.	» 1,225	0,572	0,653

La moyenne de ces trois expériences donne en centièmes :

Tungstène.....	46,72
Chlore.....	53,28
	100,00

et la formule $W\,Cl^3$, d'après laquelle on a :

Tungstène.....	47,11
Chlore.....	52,89
	100,00

Lorsqu'on met en contact avec de l'eau du chlorure rouge de tungstène, il se délite, dégage de la chaleur, et se change immédiatement en acide tungstique très pur. Comme il n'y a dégagement d'aucun gaz, on pourrait admettre que la composition de ce chlorure est analogue à la composition de l'acide tungstique. Mais il n'en est pas ainsi.

Je vais donner le procédé dont je me suis servi pour avoir ce chlorure rouge; ensuite je décrirai la marche que j'ai suivie pour en faire l'analyse.

En exposant à un courant de chlore sec du protosulfure de tungstène, on obtient le chlorure rouge de tungstène mêlé de perchlorure. J'ai profité de la plus grande volatilité du chlorure rouge, comparativement à celle des deux autres chlorures, pour l'avoir pur. J'ai fait arriver du chlore sec dans un tube où j'avais soufflé cinq boules successives, et qui avait une de ses extrémités effilée. La première des boules par laquelle arrivait le chlore contenait le protosulfure de tungstène, et était chauffée par une lampe à esprit de vin. L'appareil s'est rempli immédiatement d'une fumée blanche qui s'est condensée sous la forme d'un duvet blanc-jaunâtre : en chauffant l'appareil dans toute sa longueur, il en est sorti à l'état de vapeur, qui, en se condensant, est tombée en flocons blancs et très légers. Après cette réaction, il s'est formé du chlorure rouge mêlé de perchlorure, qui s'est condensé dans la seconde boule, et en partie dans la troisième. Sa formation a continué jusqu'à ce qu'il y ait eu apparition d'un liquide d'aspect oléagineux. En chauffant légèrement la seconde boule où il y avait le mélange de deux chlorures, la plus grande partie du

chlorure rouge mêlé avec une petite quantité de perchlorure s'est condensée dans la troisième ; de celle-ci, je l'ai fait passer par le même moyen dans la quatrième et ensuite dans la cinquième, où il s'est trouvé tout-à-fait débarrassé de perchlorure sous la forme de belles aiguilles d'un rouge très vif. A l'aide du chalumeau, j'ai détaché cette dernière boule, et, après l'avoir pesée, je l'ai introduite dans un flacon à large goulot contenant un peu d'eau : en secouant brusquement le flacon, j'ai brisé la boule, et le chlorure s'est changé à l'instant en acide tungstique. J'ai recueilli sur un filtre tant l'acide tungstique que les fragmens de la boule, que j'ai pesé après l'avoir lavé et calciné ; j'ai enlevé l'acide tungstique par de l'ammoniaque, et j'ai pesé le résidu formé par des fragmens de verre. La différence entre le poids collectif du verre et de l'acide tungstique, et le poids du verre seul, m'a donné le poids de l'acide tungstique, et conséquemment du tungstène. La différence entre le poids de la boule contenant le chlorure et le poids des fragmens de la boule m'a donné le poids du chlorure soumis à l'analyse.

Voici le résultat de trois analyses :

		I.	II.	III.
Poids de la boule contenant le chlorure....	gr.	5,812	9,284	4,714
» » de l'acide tungstique et des fragmens de la boule.....		5,474	8,936	4,512
» » des fragmens de la boule.....		4,853	8,304	4,131
» » de l'acide tungstique.....		0,621	0,632	0,341
» » du chlorure analysé.....		0,959	0,980	0,533
» » du tungstène déduit de l'acide tungstique.....		0,490	0,504	0,272
» » du chlore obtenu par différence...		0,469	0,476	0,261

Les deux premières analyses sont d'un accord étonnant, car l'une donne pour cent :

Tungstène.....	51,61
Chlore.....	48,39
	100,00

et l'autre donne pour cent :

Tungstène.....	51,42
Chlore.....	48,58
	100,00

proportions qui amènent tout simplement à la formule $W^2\ \underline{Cl^5}$ = en centièmes :

Tungstène.....	51,67
Chlore.....	48,33
	100,00

La troisième analyse donne pour cent :

Tungstène.....	51,03
Chlore.....	48,97
	100,00

différence qui n'empêche pas d'en tirer la même formule à un très petit excès de chlore près.

Ces analyses nous donnent un chlorure qui, par sa composition, est analogue à l'oxide bleu ; de sorte qu'on a une série de chlorures de tungstène égale à la série des oxides, savoir : $W\ \underline{Cl^2}$, $W\ \underline{Cl^{2\ 1/2}}$, $W\ \underline{Cl^3}$.

Mais de ces trois chlorures il n'y a que le perchlo-

rure qui justifie nettement son analyse par le produit de sa décomposition dans l'eau. Le protochlorure et le chlorure intermédiaire (c'est ainsi que j'appellerai le chlorure rouge), loin de donner des oxides analogues, donnent des oxides plus riches en oxigène. L'oxide bleu, qui résulte de la décomposition du protochlorure par l'eau, augmente par suite de la calcination, non pas de 7,229 pour cent comme cela devrait être s'il était du protoxide, mais tantôt de trois, tantôt de deux et demi; enfin son augmentation de poids est toujours moindre qu'elle ne serait si cet oxide bleu avait la même composition que le protoxide.

Voici le résultat de quatre expériences qui prouvent que l'augmentation de poids de cet oxide par la calcination est variable, il est vrai, mais toujours inférieure à l'augmentation qu'éprouverait le véritable protoxide.

	Poids de l'oxide bleu de la décomposition du protochlorure dans l'eau.	Poids après la calcination.	Augmentation de poids sur 100 part. d'oxide.
I.	gram. 0,412	0,424	3,00
II.	0,576	0,590	2,45
III.	0,531	0,542	2,10
IV.	0,601	0,620	3,20

L'oxide bleu tel qu'on l'obtient par l'action de l'hydrogène sur l'acide tungstique doit augmenter par la calcination de 3,488 pour cent de matière.

On peut s'expliquer cette augmentation variable d'oxigène dans l'oxide produit par le protochlorure, en admettant que l'oxide obtenu de cette manière soit très instable, et que par son contact avec l'air atmosphérique il s'oxide, comme cela arrive à l'oxide tungstique

de couleur cuivreuse obtenu par voie humide. En effet, tant que l'oxide donné par le protochlorure n'est pas sec, on ne peut assurer, malgré son aspect bleuâtre, qu'il soit réellement plus oxigéné que le protoxide; mais il en est autrement pour le chlorure intermédiaire, ou chlorure rouge. D'après son analyse le produit de sa décomposition dans l'eau devrait être de l'oxide intermédiaire, et cependant on obtient immédiatement de l'acide tungstique, quoique la présence de l'air soit exclue. Je supposai d'abord qu'il y avait de l'eau décomposée; mais je me suis assuré qu'il n'y a pas d'hydrogène dégagé. Peut-être le chlore qui constitue l'atmosphère intérieure de la boule absorbe-t-il l'hydrogène à l'état naissant de l'eau qui se décomposerait, ou bien l'air, qui est mêlé toujours avec l'eau, même distillée, en serait-il la cause? J'ai cassé sous le mercure une des extrémités effilées d'une boule contenant du chlorure rouge, j'en ai fait sortir tout le chlore gazeux qu'elle contenait, et l'ai poussée ensuite dans une éprouvette où il y avait de l'eau distillée tout récemment bouillie. Le chlorure au contact de l'eau s'est changé à l'instant en acide tungstique. Je pensai aussi que, lors de la décomposition de ce chlorure, il se formait un hydrochlorate de chlorure soluble; mais j'ai examiné le liquide séparé du produit solide de la décomposition du chlorure, et je n'ai trouvé que de l'acide hydrochlorique. D'ailleurs je ne pourrais douter de l'analyse, car elle est très simple, et n'offre aucune difficulté. Au surplus one pourrait douter d'un résultat, lorsqu'il se produit constamment, et d'un manière si positive, quoiqu'on ait agi sur des produits préparés en différentes occa-

sions. De mon côté j'ai épuisé tout ce que mon esprit m'a suggéré pour découvrir la cause de cette anomalie. Je laisse à d'autres chimistes plus habiles l'explication d'un phénomène que je ne puis que signaler. La composition du chlorure intermédiaire fait donc naître et les mêmes questions, et par conséquent les mêmes hypothèses que l'oxide bleu. Est-ce vraiment un chlorure direct, ou bien une combinaison de protochlorure et de perchlorure? La formation de ce chlorure peut être conçue théoriquement de la manière suivante :

Que l'on suppose trois molécules de protosulfure de tungstène. Une de ces molécules se changera en protochlorure par l'action du chlore, et son soufre se fixera sur les deux autres en les transformant en persulfure, qui à son tour se convertira en perchlorure. On aurait de cette manière une molécule de protochlorure et deux de perchlorure, qui peuvent donner naissance à une molécule de chlorure intermédiaire, une autre de perchlorure restant libre. En effet la formation du chlorure intermédiaire est toujours accompagnée de perchlorure.

Cette théorie peut être exprimée par l'égalité suivante :

Perchlorure.		Protochlorure.	Chlorure intermédiaire.		Perchlorure.
$2\,W\,\underline{Cl^3}$	+	$W\,\underline{Cl^2}$	$= W^2\,\underline{Cl^5}$	+	$W\,\underline{Cl^3}$

Composé d'oxide de tungstène et d'oxide de sodium.

Deux considérations m'ont décidé à faire l'analyse de ce produit, qui, d'après Wöhler, est composé de protoxide de tungstène et d'oxide de sodium. La première

est que, dans une analyse, on ne peut doser par différence un des élémens que lorsqu'on n'a aucun doute sur les quantités trouvées des autres, et il me semble que dans l'analyse donnée par M. Wöhler la soude est dosée par différence; la proportion de l'oxigène qui se trouve dans la matière analysée, n'étant pas bien démontrée. L'autre considération est que je ne puis m'expliquer comment par l'action de l'hydrogène sur le bitungstate de soude il y aurait formation d'un corps composé de 2 atomes de protoxide de tungstène et d'un atome d'oxide de sodium, et dans le même temps formation de tungstate neutre de soude. En effet, si par 4 atomes d'hydrogène on soustrait 2 atomes d'oxigène à un atome de bitungstate de soude, on a justement 2 atomes de protoxide de tungstène et 1 atome d'oxide de sodium, ce qui représente d'après Wöhler la composition de ce corps: et cependant la formation du tungstate neutre de soude est un des résultats inévitables de l'action de l'hydrogène sur le bitungstate de soude. La marche suivie par M. Wöhler est au dessus de toute observation, et je l'ai adoptée entièrement avec cette différence que j'ai cherché le poids de la soude que M. Wöhler a évalué par soustraction. L'accord qui existe (comme je le montrerai plus tard) entre les résultats des expériences analytiques faites par nous deux me fait croire que si M. Wöhler avait aussi cherché à connaître par expérience la quantité de la soude, il serait arrivé comme moi à la même conséquence.

La manière dont cette matière se comporte avec le chlore ne laisse pas de doute qu'elle ne soit composée de tungstène, de sodium et d'oxigène; et c'est d'après

cette conviction et la formation d'une quantité remarquable d'acide tungstique lors de l'action du chlore, que M. Wöhler a supposé que les trois élémens sont combinés entre eux sous la forme d'oxide de tungstène et d'oxide de sodium. Cette constitution moléculaire adoptée, rien de plus logique que de faire l'analyse comme M. Wöhler l'a faite ; car, en admettant que la matière à analyser soit composée de deux oxides, il suffit de connaître la quantité d'un des deux oxides pour avoir l'analyse complète. La matière que j'ai analysée a été préparée par le procédé indiqué par M. Wöhler même. C'est un courant d'hydrogène sec sur du bitungstate de soude à la chaleur rouge. Comme il se forme du tungstate neutre de soude que les lavages ne peuvent enlever, j'ai pris toutes les précautions indiquées pour avoir un produit très pur, et doué de tous les caractères qui lui sont attribués.

Voici les détails de l'analyse dont la marche, je le répète, est la même qui a été suivie par M. Wöhler.

Tous les chiffres représentent la moyenne de trois expériences.

0,861 gr. de matière ont été chauffés avec du soufre dans un creuset de porcelaine fermé. Après la fusion, la matière avait un aspect gris-noirâtre comme celui du protosulfure de tungstène, et pesait 0,970 gr. (La différence entre l'augmentation de poids que je viens d'indiquer et celle trouvée par Wöhler est de 0,002 gr.).

J'ai traité cette matière par l'eau régale, évaporé jusqu'à siccité, délayé dans l'eau et filtré. Ce qui est resté sur le filtre, après avoir été calciné, pesait 0,802 grammes. Cette quantité d'acide tungstique équivaut à

74,33 gr. de tungstène métallique pour cent de matière analysée. (Le tungstène métallique de l'acide tungstique trouvé par Wöhler équivaut à 73,7 gr. pour cent). Maintenant Wöhler, qui a considéré l'acide tungstique trouvé dans son analyse comme représentant 86,2 d'oxide de tungstène, calcule la soude par différence, et nécessairement en trouve 13,8 d'où la formule $\dot{W}^2 \dot{S}o$, ou :

Oxide de tungstène...	87,81
Oxide de sodium....	12,19
	100,00

Moi, au contraire, j'ai dosé la soude à l'état de sulfate, et pour cela j'ai desséché le liquide que j'avais séparé de l'acide tungstique, et j'en ai calciné le résidu, sans oublier les précautions d'usage pour détruire le bisulfate, si par hasard il y en avait. Le produit de cette calcination a été 0,159 gr. de sulfate de soude, qui correspondent à 0,052 gr. de sodium, ou bien à 6,030 gr. de sodium pour cent parties de matière analysée.

En résumant les chiffres obtenus par l'expérience, et en représentant l'oxigène par la différence, on retrouvera les 0,861 gr. de matière employée.

			Trouvé.			Calculé.	
Acide tungstique..	0,802 =	tungstène	0,640	74,33 =	$\dot{W}^3$	3549,600	74,878
Sulfate de soude...	0,159 =	sodium..	0,052	6,03 =	$\dot{S}O$	290,897	6,136
Oxigène par diffr.	» =	oxigène .	0,169	19,64 =	O^9	900,000	18,986
			0,861	100,00		4740,497	100,000

Il y a un petit excès d'oxigène, ce qui tient à ce que toute la perte est tombée sur l'oxigène qui a été dosé par différence.

Si de la formule empirique ($So.\ W^3\ O^3$) on passe à la formule rationnelle, comme on ne peut supposer un composé d'acide tungstique et de sodium, il faudra adopter une des deux formules suivantes :

$$\dddot{W}^2\ \ddot{W}\ \dot{So},$$

$$W^2\ O^5 + W\ O^3,\ So\ O.$$

qui représentent ou une combinaison d'oxide intermédiaire et de tungstate de soude, ce qui est peu probable, ou bien un tungstate d'oxide de tungstène et de sodium. On peut aussi considérer ce tungstate comme un sel sesquibasique ; car le rapport qui existe entre l'oxigène de l'acide et l'oxigène des bases est : : 3 : 1 $\frac{1}{2}$, tandis que dans les tungstates neutres ce rapport est : : 3 : 1.

Il y a un moyen de contrôler l'analyse en dosant la quantité d'eau qui se forme lors de l'action de l'hydrogène sur le bitungstate de soude. La formule à laquelle je suis arrivé par mon analyse ne diffère de la formule de la matière soumise à l'action de l'hydrogène que par 1 atome de tungstate neutre de soude et 1 atome d'oxigène, qui est enlevé par l'hydrogène comme cela est prouvé par cette égalité :

$$2\ \dddot{W}^2\ \dot{So} = \dddot{W}^2\ \ddot{W}\ \dot{So} + \ddot{W}\ \dot{So} + O.$$

Or, si l'analyse est exacte, il faut que le bitungstate de soude qu'on soumet à l'action de l'hydrogène diminue de poids proportionnellement à l'oxigène qui se transforme en eau. De plus il faut qu'il existe une coïncidence exacte entre l'eau produite et l'oxigène disparu.

J'ai préparé du bitungstate de soude en versant de

l'acide tungstique dans le tungstate de soude en fusion, sans arriver au point où il refuse de se dissoudre. De cette manière j'ai obtenu un mélange de bitungstate et de tungstate de soude. Par l'eau bouillante j'ai séparé le tungstate neutre, et le bitungstate est resté sous la forme de paillettes blanches, grasses au toucher et insolubles dans l'eau. Il était essentiel que le bitungstate de soude ne contînt pas d'acide tungstique libre, car celui-ci étant réduit à son tour par l'hydrogène, il aurait augmenté la quantité d'eau produite et faussé tous les calculs. Une quantité connue de bitungstate de soude a été placée dans une boule de verre pesée. Cette boule était en communication d'un côté avec un appareil à hydrogène sec, de l'autre côté avec un tube à chlorure de calcium dont je connaissais le poids.

Première expérience.

2,508 gr. de bitungstate de soude ont laissé après l'action de l'hydrogène 2,468 gr. Le sel a donc perdu 0,040 gr. d'oxigène. L'augmentation du poids du chlorure de calcium est égale à 0,046 gr., ce qui correspond à 0,040 gr. d'oxigène.

Différence trouvée.	Différence calculée.
0,040	0,038

Deuxième expérience.

4,624 gr. de bitungstate de soude ont laissé après l'action de l'hydrogène 4,552 gr. Le sel a donc perdu 0,072 gr. d'oxigène. L'augmentation du poids du chlo-

rure de calcium est égale à 0,083 gr., ce qui correspond à 0,073 gr. d'oxigène.

Différence trouvée.	Différence calculée.
0,072	0,069

Les différences qui existent entre les résultats trouvés et les résultats calculés sont si légères qu'on ne peut douter que ces deux expériences ne confirment l'analyse.

On conclut de ces expériences :

1° Qu'il existe un oxide de tungstène à proportions intermédiaires entre le protoxide et l'acide, de sorte que la série des composés oxigénés de tungstène peut être représentée dans l'ordre suivant : 2, $2\frac{1}{2}$, 3.

2° Qu'il existe également un chlorure de tungstène intermédiaire entre le protochlorure et le perchlorure, et par conséquent la série des chlorures du tungstène est analogue à la série des oxides.

3° Que la composition du protochlorure et du perchlorure de tungstène est telle qu'on l'avait supposée.

4° Que le produit de l'action de l'hydrogène sur le bitungstate de soude n'est pas une combinaison d'oxide de tungstène et d'oxide de sodium, mais bien un tungstate de soude et de tungstène.

Lettre de M. Fournet à M. Arago sur les Modifications que certaines Roches ont subies par l'Action d'autres Roches.

Lyon, 10 novembre 1835.

Permettez-moi de vous communiquer quelques faits relatifs aux phénomènes géologiques et chimiques dont vous avez récemment entretenu l'Académie des Sciences; j'ai lieu d'espérer qu'ils ne seront pas dépourvus de cet intérêt qui s'attache actuellement à toutes les grandes questions de l'histoire du globe.

Depuis que la théorie du feu central a été confirmée par les travaux modernes, ils paraissent susceptibles d'une solution si simple, qu'il est étonnant que les chimistes n'aient pas encore porté spécialement leurs vues de ce côté. Du moment, en effet, que l'on considère le globe terrestre comme une masse dont les diverses parties ont successivement subi l'action de la chaleur, il faut aussi concevoir, comme conséquence naturelle, une série de phénomènes chimiques, tels que la calcination, la fusion, la vaporisation, la cémentation, etc., etc.

De nouvelles combinaisons ont dû s'effectuer par la réaction des élémens d'une roche plutonique sur ceux d'une roche sédimentaire, ou bien ceux-ci, sans se charger d'aucun principe nouveau, ont pu se grouper différem-

ment entre eux, et la roche qui résulte de leur ensemble a pu prendre des aspects totalement différens, suivant que la cristallisation qui a suivi leur refroidissement aura eu le temps de se développer plus ou moins parfaitement. Il en est résulté qu'une roche de schiste argileux, par exemple, a pu devenir ou une roche chloriteuse, ou micacée, ou une amphibole schistoïde, suivant le mode de groupement affecté par les élémens primitifs. Dans ce cas, en un mot, la roche ramollie peut être assimilée à une dissolution saline qui, par le refroidissement, se partage d'une part en cristaux, et de l'autre en eau-mère ou en magma, qui empâte les cristaux. Nous avons des exemples nombreux de cette circonstance aux environs de Lyon, dans les districts métallifères de Chessy et de St.-Bel.

Dans cet ensemble de faits chimiques, la dolomisation des roches calcaires, par suite de leur combinaison avec le carbonate magnésien sous les influences plutoniques, n'est qu'un cas tout-à-fait particulier parmi les autres nombreuses modifications des roches. Comme ce n'est pas ici le cas d'en embrasser le cadre complet, je ne parlerai que des phénomènes que je range dans les catégories suivantes, savoir : la silicification, la dolomisation, la feldspathisation et la métallification.

La silicification des roches calcaires s'observe surtout au contact des granits et de certains porphyres. Il en existe un bel exemple aux environs de Roderen, près de Colmar. Un banc calcaire de la formation du muschelkalk, redressé par un granit porphyroïde, y a été complétement silicifié ; on y retrouve, d'après les observa-

tions de M. Voltz, les principaux fossiles de ce terrain, tels que les entroques et l'encrinites liliiformis, qui ont éprouvé la même action chimique. Et il ne s'agit pas ici d'un exemple qu'on puisse attribuer à un dépôt aqueux; la masse possède, en effet, complètement l'apparence si caractéristique du quartz néopètre, qui se trouve toujours là où des actions chimiques énergiques se font remarquer. Le quartz est d'ailleurs très caverneux; ses vacuoles sont tapissées de chaux fluatée et de baryte sulfatée, et il est quelquefois pétri de galène. Il faut donc admettre que c'est sous l'influence des émanations du granit, roche dans laquelle la silice domine, que la masse calcaire a été modifiée après son dépôt, en vertu d'un échange de principes; car comment supposer que les eaux, qui ici auraient déposé de la silice, aient pu déposer du calcaire muschelkalk un peu plus loin, et comment admettre encore que les mêmes animaux qui ont vécu dans ce dernier liquide aient pu subsister dans des dissolutions siliceuses?

Ce même phénomène s'est reproduit de l'autre côté du Rhin, à Badenweiller, encore immédiatement contre le granit de la Forêt-Noire, et à Tœplitz, où il a été produit par l'action d'un porphyre sur la craie; ici le quartz renferme des pointes d'oursin, des pectinites, des mytulites, des venulites, etc. Certaines arkoses de M. de Bonnard n'ont pas d'autre origine qu'une silicification pareille : elles en fournissent les exemples les plus ordinaires.

Parmi les faits qui prouvent le phénomène de la dolomisation encore mieux que la connexion des mélaphy-

res et des dolomies, je crois ne devoir rappeler que ceux qui ont été signalés par MM. Verneuil et Kergorlay, et vérifiés au mois d'octobre dernier par MM. de Buch et Élie de Beaumont. Ces géologues ont trouvé à Gerolstein des polypiers inclus dans la dolomie, et qui étaient eux-mêmes passés à cet état ; or, les polypiers ne sécrètent que du calcaire à peu près pur, et le changement du calcaire en dolomie est ici de toute évidence, puisque, un peu plus loin, dans le calcaire qui forme le prolongement de la masse dolomisée, on retrouve les polypiers à l'état calcaire et parfaitement conservés, tandis que là où la masse a été modifiée en dolomie la majeure partie de leur texture intérieure a disparu ; il y a donc encore ici une action analogue à celle du cas précédent, et il ne reste qu'à trouver le mode de transport des molécules magnésiennes. On peut le concevoir de diverses manières, parmi lesquelles je ferai ressortir la suivante, en me basant sur quelques considérations préliminaires.

D'abord, l'intégrité extérieure des fossiles dolomisés prouve que la roche n'a pas subi de fusion ; d'un autre côté, leur texture intérieure étant modifiée, on conçoit que la roche a pu avoir été soumise à un simple ramollissement, en vertu duquel la combinaison du calcaire avec la magnésie a été favorisée. Ce ramollissement imparfait n'a pas exigé d'ailleurs une température aussi excessive qu'on pourrait le supposer au premier aspect ; car on sait, d'après les belles recherches de M. Berthier, que la fusibilité des substances salines est singulièrement favorisée par leur association, parce qu'il tend à se former dans cette circonstance des sels doubles très fusibles.

Les carbonates calcaires se ramollissent donc plus facilement en présence du carbonate de magnésie, et ce ramollissement favorise un genre d'action qui me paraît avoir joué un rôle beaucoup plus fréquent dans la nature qu'on ne l'a supposé jusqu'à présent, c'est la cémentation; c'est en vertu de celle-ci que l'on peut concevoir que le carbonate magnésien a pénétré insensiblement dans le centre des masses calcaires, de même que le carbone pénètre dans l'intérieur des barres de fer sans les déformer. Le fer métallique n'est d'ailleurs pas le seul exemple connu de ce genre d'action; la magnésie caustique elle-même nous en offre un exemple non moins frappant. Il suffit, en effet, de calciner une masse de *magnesia alba* dans un creuset d'une terre un peu ferrugineuse, pour voir l'oxide de fer se séparer d'avec l'argile du creuset et se porter jusqu'au centre de la masse de magnésie dont il altère la blancheur.

Je pourrais citer d'autres exemples analogues, mais ceux-ci suffisent pour prouver que, toutes les fois qu'il y a une certaine affinité entre diverses substances, elles s'associent, indépendamment de l'état de solidité plus ou moins complet qu'elles peuvent avoir possédé au moment de l'action chimique en question.

Si l'on niait la possibilité de ce ramollissement du calcaire, je pourrais présenter un exemple qui paraîtra aux géologues aussi singulier qu'inattendu, car il a lieu sur une roche qui offre tous les caractères les plus tranchés d'un dépôt aqueux et avec les modifications les moins sensibles. Cette roche, de formation très moderne, est le nagelfluhe des bords du lac de Genève; elle

est composée, comme l'on sait, de fragmens siliceux et calcaires cimentés de diverses manières. Au premier aspect rien n'y démontre une action ignée. Cependant si l'on examine la roche en question avec attention, on voit que les parties anguleuses des cailloux siliceux ont fréquemment enfoncé leurs pointes obtuses dans les cailloux calcaires au point d'y laisser une empreinte aussi nette que pourrait le faire un cachet sur de la cire. Je possède dans ma collection plusieurs échantillons qui prouvent clairement ce fait, et je les dois à un de mes amis, M. le docteur Lortet de Lyon, qui en a fait la découverte dans un voyage récent.

Voyons maintenant des exemples de la métallisation.

J'ai déjà observé dans mon travail sur les filons, que presque toutes les régions métallifères sont caractérisées par une émission de roches ignées qui ont fortement disloqué le terrain et l'ont par conséquent disposé à se prêter à l'infiltration des masses métalliques. Mais aucune de ces roches n'est plus fréquemment accompagnée de métaux, que le porphyre quartzifère, et il semble, en général, que si la dolomisation a eu lieu sous l'influence des porphyres pyroxéniques, la métallisation, de son côté, a été le résultat le plus ordinaire de l'éruption des porphyres quartzifères.

Aucune contrée n'est plus propre à l'étude de ce phénomène, que celle de Chessy et de Saint-Bel; et si la suite de ma lettre laissait quelques doutes, je pourrais vous soumettre des plans et des coupes géologiques exactes, levées sur une étendue considérable de travaux souterrains qui aplaniraient toutes les difficultés; les

faits sont du reste tellement simples et se répètent si invariablement à Chessy comme à Saint-Bel, que je crois qu'une description sommaire suffira pour les deux localités.

La formation dominante dans la contrée se compose des schistes anciens remaniés de diverses manières à tel point que leur stratification en est quelquefois oblitérée; mais, en général, elle est très régulière, excepté dans les points où sont sortis les porphyres quartzifères qui les ont disloqués et surtout plissés d'une manière remarquable.

C'est immédiatement en contact avec les porphyres quartzifères que se sont fait jour les sulfures de fer et de cuivre qui se sont épanchés entre les feuillets du terrain schisteux, où ils se trouvent en filons solides et extrêmement compactes. Il ne doit donc rester aucun doute sur la relation intime qui existe ici entre les porphyres et les masses métalliques; mais si l'on se bornait à ce simple aperçu, on n'aurait encore qu'une très faible idée des phénomènes qui se sont passés dans ces circonstances.

En effet, les schistes qui partout ailleurs dans la contrée sont colorés en vert par le protoxide de fer, ou en gris par le carbone comme les ardoises ordinaires, et dont la cohésion est en général très forte, ont au contraire, dans le voisinage des masses métalliques, perdu à la fois et leur couleur et une partie de leur dureté : il n'en reste que des feuillets blancs souvent friables; phénomènes qui dénotent qu'ils ont été le siége d'une action chimique qui les a dénaturés. En effet, en les exa-

minant de près, on voit que ces schistes sont eux-mêmes imprégnés de pyrite, et cela sur une très grande épaisseur (50 à 100 mètres).

Quand l'imprégnation des pyrites s'est opérée d'une manière puissante, la partie pierreuse de la roche schisteuse disparaît presque complétement, bien que l'ensemble de la masse conserve l'apparence de sa structure primitive, puisque toutes ces masses pyritisées sont rubannées dans le sens de la stratification. D'ailleurs, en les traitant par l'eau régale pour enlever les sulfures, on obtient pour résidu l'éponge pierreuse qui avait absorbé le métal. Dans les circonstances où l'imprégnation a été moindre, la roche conserve son caractère pierreux et la pyrite n'y paraît plus qu'en grains disséminés çà et là plus ou moins abondamment.

C'est faute d'avoir distingué les schistes pyritisés d'avec les masses de pyrite qui ont produit la pyritisation, que mes prédécesseurs se sont fourvoyés dans la recherche des filons en se promenant au hasard dans les schistes.

Ce qui prouve bien d'ailleurs que ces pyrites d'imprégnation ne sont pas contemporaines aux schistes, c'est qu'elles abondent davantage auprès des masses de pyrites en filons, et ces dernières sont si évidemment postérieures à l'ensemble du terrain, qu'elles l'ont plissé et contourné en zig-zag aussi violemment que les masses de porphyre quartzifère.

Nous sommes donc forcés d'admettre que c'est sous l'influence des masses pyriteuses que le terrain a été

décoloré et pyritisé à son tour; reste à concevoir comment le phénomène a pu s'opérer.

Or, on sait depuis long-temps que divers sulfures métalliques jouissent de la propriété de filtrer au travers des pores de l'argile et en général des matières terreuses. Le sulfure de plomb manifeste même cette propriété à un si haut degré, qu'il suffit de le fondre dans un creuset de terre pour le perdre entièrement, et quand on casse le creuset, on trouve que sa pâte est complétement métallisée par le sulfure. Cette expérience est si facile à répéter, que je crois inutile de vous en envoyer des échantillons; et elle nous fournit, selon moi, l'explication la plus simple du phénomène que présentent les terrains métallisés de Chessy.

La décoloration de la roche a été la conséquence de sa pyritisation, puisque les divers oxides de fer qui agissaient comme principe colorant se sont sulfurés eux-mêmes sous l'influence du soufre des pyrites ; et ce qui le prouverait au besoin, c'est qu'il y a dans l'ensemble des sulfures un défaut de soufre qui se manifeste par la présence des pyrites magnétiques qui se trouvent disséminées au milieu des autres sulfures, et ces dernières contiennent moins de soufre que les autres.

Passons maintenant aux phénomènes de feldspathisation. Ils ont encore eu lieu ici sous l'influence des porphyres quartzifères, mais seulement dans les parties où les métaux n'ont pas pu jouer leur rôle.

Les faits les plus ordinaires qui se soient manifestés au contact immédiat des porphyres et des schistes, sont

une fusion réciproque ; en sorte qu'à mesure qu'on
proche des points de jonction des deux formations
voit les schistes s'infiltrer de plus en plus de la
stance porphyrique dont ils acquièrent toute la dur
qui, en se combinant avec la tenacité schisteuse, ren
le percement de ces roches extrêmement pénible
les mineurs.

Les feuillets schisteux, quoique intimement sou
la pâte du porphyre, s'en distinguent cependant
jours par leur nuance foncée, et il résulte de l'ense
des dispositions zonaires ou en mailles tricotées,
lesquelles règnent alternativement des bandes roug
vertes qui se ramifient dans tous les sens en
servant cependant en grand une allure générale
est celle des autres schistes non modifiés de la
trée.

Tels sont les phénomènes qui se manifestent au
tact immédiat et à peu de distance ; mais si l'on s'
gne un peu des masses porphyriques, les marques d
fusion sont moins prononcées, les feuillets des schi
deviennent de plus en plus évidens, et finalement
derniers reprennent complétement leur structure
doisée.

Or, c'est dans la partie intermédiaire de ce pas
que l'on observe le mieux les phénomènes de la f
spathisation ; en effet, l'opération s'y étant faite
tranquillement, au lieu de la confusion dont nous a
parlé précédemment, on voit au contraire des cris
de feldspath plus ou moins nombreux et réguli
s'isoler entre les lamelles schisteuses qui se rep

autour d'eux. En même temps, la matière charbonneuse qui colorait les schistes primitifs en gris, s'est séparée aussi de son côté sous forme de petites écailles de graphite. Il a donc fallu, pour que tous ces phénomènes aient eu lieu, que la roche se soit simplement ramollie sans éprouver la fusion complète, et c'est en vertu de ce ramollissement qu'elle a pu absorber par une sorte de cémentation les parties feldspathiques.

Je n'ai pas eu la prétention de reproduire ces phénomènes d'une manière absolument identique à ce qu'on voit dans la nature, car je connais trop bien les divers genres de difficultés qui s'attachent à la cristallisation artificielle du feldspath; mais il est possible d'imiter exactement ce qui s'est passé ici en se servant d'une substance qui cristallise facilement par refroidissement, et qui n'ait d'ailleurs pas une trop grande tendance à se combiner avec la matière du schiste. Le sel marin m'a paru très propice pour mon expérience. En effet, en le fondant avec des fragmens d'ardoise, à une température insuffisante pour fondre complétement ces derniers, ils se sont exfoliés légèrement, et après le refroidissement j'ai retrouvé entre leurs feuillets contournés, les cristaux du chlorure dont les facettes se distinguaient nettement comme les lamelles feldspathiques dans les échantillons naturels. Dans cette fusion, tout le sel a filtré au travers des pores du creuset qui en était tout imprégné; en outre, une partie du fer contenu dans la roche s'est isolé sous forme de paillettes de fer oligiste qui recouvraient le tout.

Tels sont les principaux faits chimiques dont je dési-

rais vous entretenir; en les rapprochant les uns des autres, on voit partout dominer les caractères particuliers, soit de la cémentation, soit de l'infiltration; en effet, dans le contact des granits roches très riches en silice, les calcaires se sont silicifiés; en présence des porphyres dont le feldspath constitue la masse dominante, les schistes se sont feldspathisés; enfin en présence des pyrites, les mêmes schistes se sont pyritisés toujours par voie d'absorption et sans fusion prononcée. Pourquoi n'en serait-il pas de même dans la formation des dolomies? le rapprochement à faire ici est d'autant plus frappant, que les calcaires dolomisés ont conservé dans certains cas les coquillages légèrement modifiés dans leur structure, tout comme les schistes pyritisés et feldspathisés ont conservé leur structure schisteuse, malgré l'énorme absorption de matière étrangère qui les change quelquefois complétement.

Tous les faits de feldspathisation et de pyritisation se sont produits ici, dans nos collines basses, sur une très petite échelle; ils sont par conséquent très faciles à étudier, et sont aussi par cela même moins sujets aux objections que l'on pourrait élever contre des observations faites dans les grandes chaînes de montagnes, telles que les Alpes, par exemple, où les phénomènes géologiques ont dû acquérir une telle intensité, que ce n'est souvent que très loin de la cause d'action que l'on peut en étudier convenablement les effets, en sorte que l'imagination étonnée et confondue se refuse en quelque sorte à trouver la liaison intime qui règne dans tout l'ensemble.

Dans mon Traité sur les filons, dont je vous ai adressé dans le temps un exemplaire, j'avais le dessein d'insister sur des phénomènes d'un autre ordre, tels que ceux qui sont le résultat de la vaporisation du dégagement des divers gaz, ceux qui sont le produit de doubles décompositions par voie sèche; mais j'ai malheureusement dû réserver tous les faits que je possède à ce sujet pour une autre occasion, vu l'extension que prenait déjà le travail en question, contre le gré du libraire.

Agréez, etc.

De l'Influence du Rayonnement sur la Répartition de la Chaleur solaire aux deux Hémisphères de la terre.

Par le prof^r P. Prévost.

§ I. Vers le milieu du siècle dernier (1), on reconnut deux causes qui influent sur la chaleur que la terre reçoit du soleil; on crut que cette influence variait d'un hémisphère à l'autre et devait établir entre eux une différence de température. Ces deux causes étaient la distance du soleil et la durée de son irradiation; n'ayant pas eu une une détermination précise, on négligea les lé-

(1) 1757, 1761, 1763.

vers (1), et l'on ne tint compte que des saisons chaudes.

§ II. La cause qui semble s'être offerte la première est la distance du soleil à la terre dans ces saisons antipodes.

L'hémisphère austral étant dans son été plus près du soleil que le boréal dans le sien, fut jugé le plus chaud par quelques physiciens, en particulier par Mairan.

§ III. A peu près dans le même temps, Æpinus remarquant que le boréal jouit environ huit jours des rayons du soleil d'été de plus que l'austral, s'en tint à cette cause et crut en conséquence que le boréal devait avoir quelque supériorité de chaleur.

§ IV. Vers la fin de ce même siècle, il fut reconnu 1° que ces deux causes (la distance du soleil et la durée de sa présence) agissaient ensemble, 2° en sens contraire, 3° soumises à la même loi de variation ; en sorte qu'un rayon élémentaire, chargé de chaleur en raison *inverse* du carré de la distance, se trouve en abonder d'autre part précisément dans le même rapport *direct*, en vertu du ralentissement qui prolonge pour lui la présence du soleil. D'où il suit que la terre, dans son mouvement elliptique, reçoit du soleil des rayons de chaleur proportionnés à l'angle qu'elle décrit ou à son anomalie vraie.

Il est donc certain que chacun des deux hémisphères

---

(1) Négligence (si c'en est une) d'autant plus facile à réparer que si l'on tombait d'accord sur le rapport de la moyenne de chaleur des saisons chaudes aux saisons froides, il ne s'agirait plus que de conformer les résultats à ce rapport. Aussi a-t-on continué l'usage de cette abstraction, généralement sous-entendue dans ce qui va suivre.

eçoit annuellement du soleil une même quantité de chaleur (1).

§ V. Cette conclusion légitime parut en autoriser une autre qui semblait presque n'en pas différer, et dont je vais maintenant m'occuper.

§ VI. Lorsque deux corps, semblables à tous égards, ont été exposés à la même source de chaleur dans des circonstances toutes pareilles, on ne peut pas affirmer qu'après l'extinction de la source depuis un temps fini ces corps seront au même degré de chaleur, à moins d'être assuré qu'ils auront été constamment exposés aux mêmes causes de refroidissement. Cette condition, évidemment requise, fut aisément oubliée à une époque où la théorie du rayonnement n'avait pas été peut-être suffisamment étudiée. Si c'est un oubli, il faut le réparer, et de manière ou d'autre, après avoir fait le compte de la chaleur reçue par chaque hémisphère, il faut faire celui de la chaleur perdue par chacun d'eux, ou de leur refroidissement.

§ VII. Le refroidissement de la terre dans l'espace vide (ou même si l'on veut dans un éther immense) ne peut être qu'un rayonnement. Cette cause exerce son action à l'instant même où le calorique venu du soleil a pénétré dans la surface de notre planète. Transportons-nous au delà et suivons ce double mouvement du calorique à une époque plus ou moins postérieure à son entrée. Fixons, pour cette époque, le moment auquel l'hémisphère austral cessera de participer à l'irradiation

(1) Voir l'appendice, article 1.

solaire, c'est-à-dire, huit jours avant celle où le boréal s'arrêtera (1).

§ VIII. Partant de notre premier résultat (§ IV), nous savons qu'à cet instant l'austral a acquis toute la chaleur qu'il doit recevoir du soleil dans le cours de ses saisons chaudes, et que cette quantité de chaleur acquise est précisément la même que celle qu'aura reçue l'hémisphère boréal huit jours après.

On peut donc distinguer, dans cette chaleur australe, deux parties; l'une égale à celle qu'a reçue le boréal, et l'autre égale à celle qu'il recevra pendant la durée des huit jours qu'il a de plus à circuler. C'est une conséquence évidente du théorème que nous venons de rappeler; savoir, de l'égalité des chaleurs reçues du soleil pendant que l'un et l'autre hémisphères ont décrit 180° d'anomalie vraie.

§ IX. De ces deux parties de la chaleur australe, l'une, étant égale à la boréale et reçue en même temps par les deux hémisphères, ne peut avoir produit aucune différence entre leurs deux rayonnemens; mais l'autre partie n'ayant dans le boréal rien qui lui corresponde (2),

---

(1) On comprend que nous supposons les deux hémisphères séparés, comme le seraient deux planètes distinctes, partant en même temps et décrivant leur orbite d'été dans les circonstances données et suffisamment énoncées, faisant abstraction de toute autre. Il est inutile de parler ici des rayons réfléchis ou des lois de l'émission, et de faire observer que l'on peut accumuler sur un rayon élémentaire des effets produits dans des instans immédiatement successifs.

(2) A la même époque, au périhélie; car à l'aphélie, dans les saisons froides, c'est l'inverse. — Il ne faut pas oublier que nous parlons exclusivement des saisons chaudes.

présente dans l'été austral un rayonnement de toute cette quantité. Ainsi l'austral est plus appauvri que le boréal de toute la valeur du rayonnement dû à l'excès de durée de la circulation de celui-ci.

§ X. Que reste-t-il maintenant à faire, si ce n'est d'apprécier cet accroissement de chaleur relative de l'hémisphère boréal? — C'est après avoir réclamé (1), sur ce point et sur toute la question dont il fait partie, l'aide des savans, que je la réclame encore. Tout le sujet de la distribution de la chaleur solaire à la surface de la terre étant lié à plusieurs autres d'un grand intérêt dans l'astronomie, la géologie, la physique, se divise nécessairement en plusieurs sections que le génie embrasse d'un coup d'œil, et dont chacune devient l'objet d'une étude spéciale. Le fruit de ce dernier travail, borné mais indispensable, est de modifier des assertions, de réparer des omissions, de prévenir quelques méprises. Ainsi sur l'énoncé ou sur l'application d'un théorème astronomique un savant astronome s'est vu contraint de modifier l'emploi qu'en a fait un grand géologue (§ XVI). On rencontre quelquefois dans de très bons ouvrages

(1) Du calorique rayonnant, 1809, *avertissement*, et déjà en présentant quelques propositions sous des formes de démonstrations diverses. J'en reproduirai une à cause de sa grande simplicité. Tant que la source hâtive coule, le corps qui la reçoit est celui qui rayonne le plus. Et depuis l'extinction de cette source jusqu'à celle de la source tardive, il rayonne autant, ou plus, ou moins que l'autre corps. S'il rayonne autant ou plus, il est évident que sa perte est plus grande, et s'il rayonne moins, il est un instant où sa chaleur interne est moindre. Or il n'acquiert rien. Donc cette chaleur interne se maintiendra moindre constamment, et entre autres, elle arrivera moindre à l'époque indiquée. *Recherches sur la chaleur*, p. 131; Paris, 1792.

des passages où semble se manifester une sorte d'oubli des lois du rayonnement, où ce mouvement du calorique figure comme propre à la nuit et étranger au jour, où l'on réserve à l'hiver celui qui émane annuellement de la terre, etc. Ces négligences proviennent sans doute de l'extension donnée à des vues aussi variées que vastes, qui absorbent l'attention et ne lui permettent pas de soigner les détails. En s'attachant à la discussion d'un seul point d'une question compliquée, on arrivera à la solution avec plus de sûreté.

Un petit nombre de physiciens éminens, parmi lesquels je me félicite de pouvoir placer le nom de Humboldt, ont accordé quelque attention à l'effet du rayonnement dans la production du froid austral. Plus souvent cette question n'a pas été traitée séparément, mais comprise comme accessoire dans la question générale de la chaleur solaire.

Ce n'est pas uniquement en vue de la question du froid austral que j'insiste sur celle du rayonnement en excès de l'un des hémisphères. L'examen de l'effet produit par ce mouvement du calorique conduirait à reconnaître avec un nouveau degré de précision quelques lois du rayonnement, en particulier de celui de la terre, de sa quantité relative à diverses températures, etc.; lois dont déjà d'habiles physiciens se sont occupés, mais qui semblent attendre de nouvelles recherches (1). C'est dans l'espérance de les obtenir, que j'ai borné exclusivement

(1) Par exemple, celle d'où dépend l'excès d'échauffement comparé à celui que donne la simple proportion à la chaleur interne : est-il assez clairement expliqué?

mon sujet à une cause de refroidissement. C'est après l'avoir étudiée, que l'on pourra l'apprécier et déterminer la part qu'elle peut avoir dans l'effet qu'atteste l'observation. Au moins on ne manquera pas de reconnaître que la cause dont je me suis occupé, active ou insignifiante, est jusqu'ici celle des causes astronomiques qui est le plus à la portée de nos moyens d'appréciation actuels. Et quant à la question plus générale dont celle du rayonnement fait partie, on n'oubliera plus que dès long-temps c'est de refroidissement qu'il s'agit et non de la quantité de chaleur reçue du soleil par la terre sur ses deux hémisphères.

§ XI. Supposons maintenant que l'on trouve en résultat qu'il faut tenir compte de l'élément du rayonnement dans la question de la chaleur solaire et de l'échauffement qu'elle produit, on en discutera les suites.

Dans la succession des années, il y aura sans doute quelque accumulation de chaleur boréale. Dès la deuxième année, le restant de la première s'ajoutera à la chaleur produite par la deuxième, mais celle-ci sera d'un moindre effet que la précédente, 1° parce qu'elle sera comparée à une quantité déjà accrue; 2° parce que l'accroissement précédent a produit un rayonnement en pure perte pour l'hémisphère boréal : ainsi d'année en année la chaleur boréale doit croître, mais ses accroissemens doivent aller en diminuant.

§ XII. Quelle en sera la limite ou le dernier terme?

Cette limite ne semble pouvoir être atteinte que par une suite d'accroissemens de plus en plus insensibles, sans jamais arriver au terme qui produirait l'égalité ri-

goureuse de chaleur interne et permanente entre les deux hémisphères.

§ XIII. Il ne serait pas sans intérêt, ni peut-être fort difficile de convertir cette discussion en une question immédiate de fait et d'expérience : il ne s'agirait que d'exposer deux corps, semblables à tous égards, à une même source de chaleur plus hâtive pour l'un que pour l'autre. Il faudrait sans doute beaucoup de soin et d'adresse pour assimiler les circonstances, en particulier celles de refroidissement. Je me défie trop de mes moyens en ce genre, pour faire une telle tentative ; il me serait agréable de la voir réalisée avec plus d'espérance de succès.

§ XIV. Je finirai par faire remarquer que le phénomène dont il s'agit peut être représenté jusqu'à un certain point et popularisé en transportant la question à des quantités différentes de la chaleur. C'est peu la peine d'entrer dans plus de détails, d'autant plus que l'effet du rayonnement dont il s'agit finira peut-être par se perdre dans la question générale du froid austral, et que la discussion de celle-ci ne donnant pas elle-même des résultats très considérables, laissera l'observation prononcer à peu près seule. Il me semble que c'est ainsi qu'elle a été envisagée par des savans du premier ordre. Je doute cependant encore que ce soit après un examen rigoureux de l'influence du rayonnement austral pendant sa période d'échauffement en excès, qu'il ait été passé sous silence.

APPENDICE

Contenant quelques rapprochemens et quelques citations.

ARTICLE I.

§ XV. *Diverses formes données au théorème relatif à la compensation de deux causes astronomiques qui influent sur la répartition de la chaleur solaire aux deux hémisphères* (N. *et* S.) *de la terre.*

I. LAMBERT. Pyrométrie, § CCCLXXVIII.

La quantité de chaleur que la terre ou en général une planète reçoit du soleil croît proportionnellement à l'anomalie vraie.

II. BENEDICT PREVOST (1), cité dans mes Recherches sur la Chaleur (1792), § XCXV. — Du Calorique rayonnant (1809), § CCLXXVI, note § I.

La lumière solaire qui parvient à la terre est égale, dans toute partie égale de l'écliptique parcourue, ou non, en temps égal.

III. Sir JOHN HERSCHEL, Treatise of astronomy, London (1833), chap. V, §§ CXIII, etc.

L'intensité de la chaleur qui émane du soleil est en raison inverse du carré de la distance au centre. Mais c'est dans cette même proportion que la vitesse angu-

(1) Ben. Prevost a démontré ce théorème sans avoir eu connaissance de l'ouvrage de Lambert. Il me communiqua sa démonstration à la fin de l'année 1791.

laire de la terre autour du soleil varie. Donc la quantité de chaleur solaire reçue par la terre dans un instant, varie exactement dans la même proportion que la vitesse angulaire, c'est-à-dire, comme l'accroissement instantané de longitude, d'où il suit que d'égales quantités de chaleur sont reçues du soleil par la terre à son passage autour de lui par des angles égaux, dans quelque partie de l'ellipse que ces angles soient placés (1).

ARTICLE II.

§ XVI. *Deux écrits de Sir J. Herschel où les mouvemens de la chaleur solaire sont discutés.*

§ I. Treatise of astronomy, London, 1833, chap. V, §§ 113, etc.

Ce traité d'astronomie ayant été traduit par un savant professeur, et presque aussi répandu en France qu'en Angleterre, je dois me borner à faire remarquer ce qui peut avoir quelque rapport au sujet très particulier dont je m'occupe.

Après avoir établi par le raisonnement indiqué ci-dessus (appendice, art. I), que les deux hémisphères (A et B) reçoivent du soleil d'égales quantités de chaleur, il en tire la conséquence suivante : « Sans la

(1) En rapprochant ces expressions d'une même proposition, notre but est uniquement d'en constater l'identité. Les rédactions sont assorties à l'objet particulier que chaque auteur avait en vue, et toute comparaison à cet égard serait non seulement inutile, mais d'autant plus déplacée que pour présenter brièvement en traduction la troisième, il a fallu user de quelque liberté.

Les démonstrations données par ces auteurs sont aisément accessibles.

compensation qui a lieu entre les deux causes indiquées, l'hémisphère austral aurait des étés plus chauds et des hivers plus froids ; le boréal jouirait d'une espèce de printemps perpétuel. Puis, mettant en parallèle les faits et la théorie, il ajoute : « Cette inégalité n'a pas lieu. Une distribution égale et impartiale (1) de chaleur est accordée aux deux hémisphères. »

Cette remarque, comme on voit, se rapporte aux saisons, non à l'échauffement moyen des hémisphères.

II. Le chapitre de *l'astronomie* de sir J. Herschel, dont je viens d'indiquer l'objet, renvoie à un mémoire précédent pour certains développemens. Comme ce mémoire fait partie d'une savante collection et n'existe pas en traduction, je n'ai pas cru devoir me contenter d'en donner un simple extrait. Je le reproduis en entier sous ce chef (2).

§ XVII. *Geological Transactions*, 1832.

XVII. *On the astronomical causes which may influenceg eological phenomena. — Sur les causes astronomiques qui peuvent avoir quelque influence sur les phénomènes géologiques ;* par Herschel (Sir John). *Lu le* 15 *décembre* 1830.

Quoique l'objet le plus immédiat des géologues, dans l'état actuel de la science, soit plutôt de recueillir des faits et d'en tirer des conséquences aussi indépendantes

(1) Cette épithète, qui n'ajoute rien à l'égalité, ne peut pas aisément s'appliquer aux causes finales, du moins pour la chaleur moyenne ; car quelque inégalité à cet égard pourrait offrir des avantages. (*Trad.*)

(2) Ainsi non seulement le texte mais les notes sont toutes de l'auteur, à l'exception de celle qui est marquée de l'abréviation *Trad.* — Traducteur.

de la théorie qu'il est possible, si toutefois la théorie se borne à signaler l'influence de causes dont l'existence est connue, pour modifier l'état général de notre globe, et si elle nous conduit à estimer l'étendue de leur action, on peut l'envisager comme utile et comme rendant à la science un service réel. Elle tend ainsi à un certain point à diminuer la complication des problèmes dont on cherche la solution, ou du moins à les réduire à leurs vraies difficultés en montrant quelle partie de ces problèmes peut ou ne peut pas s'expliquer par des principes connus; circonscrivant ainsi le champ de nos recherches, et dirigeant les efforts des savans futurs vers la découverte de causes d'une autre nature.

Cette considération m'a conduit, non sans quelque hésitation, à offrir à cette société des vues encore peu développées touchant l'explication d'une partie au moins de ce grand phénomène géologique, la différence des climats actuels de quelques vastes régions, peut-être même de toutes, et de ceux que les restes organiques découverts dans les couches souterraines du globe nous conduisent à croire avoir existé jadis durant de très longues périodes de temps. Les ingénieuses tentatives faites dernièrement pour expliquer ce fait remarquable, tout en attestant l'importance que les géologues y attachent, semblent indiquer qu'il ne faut pas désespérer d'obtenir sur ce sujet des résultats dignes de confiance, et que par conséquent on ne doit pas envisager comme inutile une recherche qui a pour objet de mettre en vue l'action des causes dont l'influence est démontrée et sur lesquelles la question se réduit à déterminer la grandeur de cette influence.

Frappé de la beauté de ces révolutions géologiques, envisagées comme les effets réguliers et nécessaires de causes grandes et générales plutôt que d'une suite de convulsions et de catastrophes qui ne sont soumises à aucune loi et ne peuvent être réduites à aucun principe fixe, l'esprit, cédant à cette impression, se tourne naturellement vers ces immenses périodes dont l'existence dans le système planétaire est devenue familière à l'astronome attiré d'abord par l'analogie que lui offre une durée comparable aux longues périodes que la géologie observe, puis animé par l'espérance de découvrir dans les fluctuations auxquelles l'orbite de notre planète est assujétie quelque chose qui puisse rendre raison d'une partie au moins des événemens dont l'histoire géologique se compose.

Le soleil et la lune sont dans notre système les seuls corps dont l'influence puisse d'aucune façon affecter directement l'état de notre globe, *l'un et l'autre* par les marées, et *le premier* par sa chaleur. La marée, produite par l'un ou l'autre luminaire, est, comme on sait, inversement proportionnelle au cube de sa distance. De là résulte évidemment que toute approche considérable de la lune à la terre accroîtrait beaucoup les marées. Si, par exemple, la moyenne distance de la lune venait à diminuer seulement d'un dixième de sa grandeur actuelle, l'élévation et la chute moyenne des marées seraient accrues d'un bon tiers de ce qu'elles sont dans leur état présent, ce qui ajouterait beaucoup à l'action érosive qu'elles exercent sur les continens, aussi bien qu'à la force des eaux de l'Océan pour transporter les matériaux détachés de la terre.

La moyenne distance de la lune est actuellement décroissante et a été telle depuis les plus anciens temps, produisant le phénomène connu sous le nom d'*accélération du moyen mouvement de la lune.* Mais ce mouvement, qui est d'une extrême lenteur, Laplace a démontré qu'il ne pouvait jamais aller jusqu'au point où l'on avait supposé qu'il atteindrait; qu'à la fin d'une période d'une longueur énorme, il se changerait en accroissement; lequel pareillement ne parviendrait jamais à une grandeur qui pût opérer quelque changement considérable dans les rapports qui nous occupent en ce moment.

L'excentricité de l'orbite lunaire est aussi soumise à quelque fluctuation, et il est fort loin d'être prouvé que si nous portons nos regards en arrière, en remontant à des temps éloignés du nôtre de plusieurs millions d'années, ce mouvement d'accroissement n'a pas été essentiellement plus grand qu'à présent en conséquence de quelque inégalité périodique, ou de l'accumulation de plusieurs périodes pareilles. Or, si cela avait eu lieu, les marées, au périgée de la lune, auraient éprouvé un accroissement correspondant; mais il n'y a aucune raison de croire qu'aucune approche possible de la lune à la terre, provenant d'un accroissement d'excentricité dans son orbite, l'ait portée au dessous des deux tiers de sa distance périgée; supposition qui (bien que choisie à dessein comme sortant des bornes que la raison prescrit) n'aurait produit qu'une marée lunaire moindre que 3 fois $\frac{1}{2}$ celle d'aujourd'hui. Une telle marée atteinte d'une manière soudaine aurait suffi sans doute pour causer de grandes dévastations locales dans les estuaires et dans les canaux circonscrits, mais qui ne rendraient raison d'au-

cun des grands phénomènes diluviens, surtout si l'on considère que comme le changement s'opère graduellement, les phénomènes qui en dépendent doivent se modifier de même par gradations insensibles dans les formes qui en résultent et qui s'adaptent toujours aux circonstances : remarque qui peut s'appliquer à l'aspect général des côtes. Il ne paraît donc pas qu'aucune perturbation telle qu'on peut l'admettre dans l'action du soleil sur l'orbite lunaire ait pu influencer essentiellement l'état géologique de la terre.

Considérant ensuite les changemens produits dans l'orbite de la terre elle-même autour du soleil par l'action perturbatrice des planètes, ici il devient inutile de nous occuper de l'effet produit par les marées solaires, auxquelles le raisonnement précédent s'applique avec bien plus de force que dans le cas de l'orbite lunaire. Ce n'est donc que des variations dans la quantité de lumière et de chaleur reçue du soleil par la terre, que nous avons à nous occuper.

Les géomètres ayant démontré l'absolue invariabilité de la distance *moyenne* de la terre au soleil, il semble s'en suivre que la quantité moyenne annuelle de lumière et de chaleur reçue de ce luminaire par la terre devrait semblablement être invariable. Mais en considérant le sujet de plus près, on reconnaît que cette conséquence n'est pas légitime et qu'au contraire la quantité moyenne de la radiation solaire dépend de l'excentricité de l'orbite, et par conséquent est variable. Sans entrer ici dans aucune recherche géométrique, il suffit à mon but d'énoncer comme un théorème dont la démonstration n'exige pas des raisonnemens géométriques abstrus,

que l'excentricité de l'orbite variant, la quantité totale de chaleur reçue du soleil par la terre dans une révolution est inversement proportionnelle au petit axe de l'orbite.

Maintenant, puisque le grand axe (comme nous l'avons dit) est invariable, et qu'en conséquence la longueur absolue de l'année l'est aussi, il s'en suit que la quantité moyenne annuelle de la chaleur sera aussi dans la même raison inverse du petit axe. Ainsi nous voyons que la circonstance même qui, au premier aperçu, aurait paru démontrer la constance de la quantité de la chaleur solaire, forme un chaînon essentiel de la chaîne rigoureuse de raisonnemens qui prouve sa variabilité.

L'excentricité de l'orbite de la terre est actuellement décroissante et a été telle pendant une suite de siècles qui ont précédé les temps historiques. En conséquence l'ellipse est dans l'état qui l'approche du cercle, et par là même son petit axe croissant, la quantité annuelle de radiation solaire est à présent en état de décroissement.

Jusque-là tout s'accorde avec le témoignage de la géologie qui indique un refroidissement général de climat. Mais quand nous venons à considérer la quantité de diminution que l'excentricité doit être supposée avoir subie pour rendre compte de la variation qui a eu lieu, nous sommes conduits, avant tout, à reconnaître que, pour opérer dans le petit axe un accroissement sensible, il faut une diminution d'excentricité très considérable. C'est là un résultat purement géométrique qui sera rendu palpable par la table suivante ;

EXCENTRICITÉ.	PETIT AXE.	RÉCIPROQUE, ou chaleur reçue.
0,00	1,000	1,000
0,05	0,999	1,002
0,10	0,995	1,005
0,15	0,989	1,011
0,20	0,980	1,021
0,25	0,968	1,032
0,30	0,954	1,040

Il résulte de cette table, qu'une variation dans l'excentricité de l'orbite de la forme circulaire jusqu'à celle d'une ellipse dont l'excentricité serait le quart du grand axe ne produirait sur la moyenne annuelle de l'irradiation solaire qu'une variation de 3 pour 100; et cette variation a lieu dans la suite des excentricités planétaires, depuis celles de Pallas et de Junon jusqu'aux dernières dans cet ordre.

Je ne sache pas que la limite de l'accroissement d'excentricité de l'orbite terrestre ait jamais été déterminée. Qu'elle ait une limite, c'est ce qui a été prouvé d'une manière satisfaisante; mais le célèbre théorème de Laplace, que l'on cite communément pour démontrer qu'aucune des orbites planétaires ne peut dévier essentiellement de la forme circulaire (1), ne conduit à un tel résultat que dans le cas des grandes planètes prépondérantes Jupiter et Saturne; tandis que rien que l'on puisse déduire de ce théorème ne s'oppose à ce que l'orbite de la terre puisse devenir de plus en plus elliptique jusqu'au dernier terme.

(1) Mécanique céleste, livre II, n° 57, équation (u).

En l'absence de calculs qui, bien que praticables, n'ont, je crois, jamais été faits et ne présentent pas une légère entreprise, nous pouvons supposer comme possible que les excentricités des planètes, tant intérieures qu'extérieures (relativement à celle de la terre), ont été atteintes et seront atteintes de nouveau par celle de la terre elle-même. Il est facile de voir que de telles excentricités *existant*, ne peuvent pas être incompatibles avec la stabilité du système en général; et que par conséquent la question de la possibilité d'une telle grandeur dans le cas particulier de l'orbite terrestre doit dépendre des données propres à ce cas, et ne peut se déterminer qu'en exécutant les calculs auxquels j'ai fait allusion, en considérant les effets simultanés tout au moins des quatre planètes les plus influentes, Vénus, Mars, Jupiter, Saturne, *non seulement sur l'orbite de la terre*, mais encore sur celle de chacune des autres. Les principes de ce calcul sont exposés en détail dans l'article cité de l'ouvrage de Laplace. Mais avant d'entreprendre un travail si pénible, il est indispensable d'examiner quelle perspective d'utiles résultats pourra nous y engager.

Maintenant on voit au premier coup d'œil qu'on ne peut attendre pour résultat qu'une variation de 3 pour cent dans la moyenne annuelle de la radiation solaire, et que ce résultat dépendant d'une supposition extrême n'offre aucune probabilité de se réaliser. On pourrait dire en réponse, que l'effet de la chaleur solaire est de maintenir la température de la terre à sa surface à son degré moyen actuel, non au zéro de Fahrenheit ou de tout autre thermomètre, mais au dessus de la température des espaces célestes que n'atteint pas l'influence

du soleil. Or cette température peut devenir un objet de discussion. M. Fourier a considéré comme démontré qu'elle n'est pas fort inférieure à celle des régions polaires de notre globe. Mais cette détermination repose sur des argumens qui donnent lieu à une objection d'un grand poids. Si ces espaces sont réellement vides de matière, leur température, d'après la manière dont M. Fourier lui-même envisage ce sujet, ne peut être due qu'à la radiation des étoiles. Elle devrait donc être inférieure à celle de la radiation du soleil comme la lumière d'une nuit étoilée l'est au plus beau jour à midi; en d'autres termes, elle devrait être, à très peu près, une privation totale de chaleur (1), presque le *zéro absolu*, sur lequel il y a tant de différence dans les opinions, les uns le plaçant à 1000, d'autres à 5000° de Fahrenheit au dessous du point de congélation, et d'autres encore plus bas; estimations d'après lesquelles un pour cent sur la moyenne annuelle de radiation suffirait à produire un changement de climat tout-à-fait assorti aux demandes des géologues.

Sans tenter toutefois d'entrer plus avant dans les difficultés embarrassantes que présente ce sujet, et qui sont bien plus grandes qu'elles ne le paraissent au premier

(1) Le rapport de la lumière du soleil à celle de la lune a été évalué par Bouguer de 300000 à 1. Si nous estimons l'éclairement de la pleine lune 100 fois plus grand que celui d'une belle nuit étoilée, supposition bien modérée, il en résultera le rapport de 30000000 à 1 pour l'éclairement du soleil comparé à celui de toutes les étoiles de notre hémisphère; par conséquent de 15000000 à 1 pour le rapport de l'échauffement du soleil à celui que produiraient toutes les étoiles réunies des deux hémisphères.

coup d'œil, considérons ensuite, non les effets moyens mais les extrêmes que l'on pourrait attendre d'une variation d'excentricité sur les climats, l'été et l'hiver, dans certaines régions particulières de la terre à sa surface sous l'empire de circonstances favorables à la différence de ces effets entre eux. Ici on verra, si je ne me trompe, une étendue de variation que nous n'hésiterons pas à admettre comme possible (au moins provisoirement) capable de produire, dans les climats, de grandes diversités, et pouvant opérer pendant de longues périodes pour adoucir ou pour exagérer la différence de température de l'hiver et de l'été, de manière à produire alternativement, dans une même latitude de l'un ou l'autre hémisphère, un printemps perpétuel, ou les vicissitudes extrêmes d'un été brûlant et d'un rigoureux hiver. Pour comprendre ces effets, prenons le cas extrême d'une orbite aussi excentrique que celle de Junon ou de Pallas, pour lesquelles les plus grandes et les plus petites distances du soleil sont entre elles comme 3 est à 3, et par conséquent les rayonnemens à ces distances comme 25 à 9, ou à très peu près comme 3 est à 1. Afin de concevoir quels seraient les effets extrêmes de cette grande variation de chaleur reçue à différentes époques de la même année, supposons, en nous plaçant dans notre latitude, que le lieu du périgée coïncide avec le solstice d'été. En ce cas, la différence de température entre l'été et l'hiver serait accrue au même degré que si, dans la première de ces deux saisons, trois soleils contigus étaient à un même point du ciel, tandis qu'il n'y en aurait qu'un dans la seconde. Et si, au contraire, le périgée se trouvait placé au solstice d'hiver, nos trois soleils

combinés pour échauffer nos hivers, lutteraient avec avantage contre la brièveté des jours et de l'obliquité des rayons, et porteraient l'été dans les mois d'hiver.

La diminution d'excentricité actuelle est si lente, que le passage d'un état de l'orbite telle que nous l'avons supposée à celui où il est à présent dans sa forme presque circulaire, exigerait plus de 600000 ans, en supposant la marche du changement uniforme. Mais cette uniformité n'aurait pas lieu; près du maximum, la variation serait encore plus lente, et à ce point, pendant une période de 10000 ans, aucun des changemens dont nous parlons ne deviendrait perceptible.

Maintenant, en adoptant l'idée très ingénieuse de M. Lyal (1), cette lenteur suffirait à raison de l'effet combiné de la précession des équinoxes et du mouvement des apsides de l'orbite elle-même, pour transporter le périgée de l'été à l'hiver et pour opérer ainsi le passage d'un climat à l'autre dans un espace de temps assez grand pour opérer un changement essentiel dans les caractères botaniques d'un même pays.

---

(1) *Principes de géologie*, p. 110. M. Lyal, toutefois, en mentionnant l'excès de huit jours dans la durée de la présence du soleil dans l'hémisphère boréal de plus que dans l'austral, comme produisant un excès de lumière et de chaleur annuellement reçu par l'un des hémisphères de plus que par l'autre, paraît avoir mal compris l'effet du mouvement elliptique dans le passage ici cité; puisque l'on peut démontrer que, quelle que soit l'ellipticité de l'orbite de la terre, les deux hémisphères doivent recevoir des quantités absolues égales de lumière et de chaleur dans le cours d'une année; la proximité du soleil au périgée compensant exactement l'effet de son mouvement plus rapide. Cela résulte d'un théorême fort simple que l'on peut énoncer ainsi : La quantité de chaleur reçue du soleil par la terre pendant qu'elle décrit

La supposition faite ci-dessus est un extrême, mais il n'est pas démontré que cet extrême soit impossible. Et si même une simple approche de cet état de choses se trouve possible, les résultats en seraient les mêmes à un degré mitigé. Mais si, en exécutant les calculs, on trouve que les limites de l'excentricité de l'orbite terrestre sont réellement étroites, et si, à la suite d'une pleine discussion de la question difficile et délicate de l'effet actuel de la radiation solaire, on reconnaît que la température moyenne, aussi bien que la température extrême de nos climats, n'en peut pas être affectée; il sera tout au moins satisfaisant d'apprendre que les causes des phénomènes en question doivent être cherchées ailleurs que dans les rapports de notre planète avec le système auquel elle appartient, puisqu'il ne paraît pas qu'il existe aucune connexion concevable entre ces rapports et les faits de la géologie que ceux que nous avons énumérés; l'obliquité de l'elliptique étant, comme nous le savons, contenue dans des limites trop étroites pour que ses variations aient aucune influence sensible.

Signé J. F. W. Herschel.

---

une partie de son orbite, est proportionnelle à l'angle décrit autour du centre du soleil. En sorte que, si l'orbite est divisée en deux parties par une ligne droite, tirée *en une direction quelconque* par le centre du soleil, les chaleurs reçues en décrivant les deux segmens inégaux de l'ellipse ainsi produits seront égales.

ARTICLE III.

Résumé de l'opinion de M. Poisson sur la question générale.

Je crois devoir placer ici le court résumé de l'opinion d'un savant, qui fera sans doute autorité, bien qu'il ne détache pas le rayonnement des autres élémens dont la question se compose et qu'il paraisse disposé, comme ceux que j'ai cités ci-dessus (§ XIII), à s'en rapporter finalement à l'observation immédiate.

§ XVII. *Annales de Chimie et de Physique*, tome LIX, mai 1835, p. 71. — *Théorie mathématique de la chaleur*, par S. D. POISSON (1).

Voici tout ce que je trouve dans cet extrait sur le froid austral.

« D'après un théorème dû à Lambert, la totalité de la chaleur solaire qui tombe sur la terre est la même pendant les différentes saisons malgré l'inégalité de leurs longueurs, qui se trouve compensée par celle des distances du soleil à la terre. Cette quantité de chaleur varie en raison inverse du paramètre de l'ellipse décrite par la terre; elle varie aussi avec l'obliquité de l'écliptique; mais il ne paraît pas que ces variations puissent jamais produire aucun effet considérable sur la chaleur du globe. Les quantités de chaleur solaire qui tombent dans des temps égaux sur les deux hémisphères sont à peu près égales; mais à raison de l'état différent de leurs surfaces, ces quantités sont absorbées en des proportions

(1) Cet extrait est de M. Poisson, puisqu'il commence ainsi : L'ouvrage que je publie aujourd'hui, etc.

La supposition faite ci-dessus ... que le po
il n'est pas démontré que ce ... grand pour la
Et si même une simple ... mer, on en conclu
se trouve possible, l... notre hémisphère,
un degré mitigé ... nde proportion, doit êt
trouve que les ... sphère austral; ce qui es
tre sont réc...
discussio...
tuel de
ratur...
de ... les *Chlorure, Brômure et Iod*
a ... *d'Aldehydène;*

Par M. Aug. Laurent.

Dans un mémoire sur les combinaisons de l'
gène bicarboné avec le chlore, le brôme et l'iode,
Regnault cite l'expérience suivante :

« Du brômure d'aldehydène condensé ($C^8 H^6$
« a été mêlé avec du brôme, dans une ampou
« l'on a fermée ensuite. Cette ampoule est restée
« au soleil plusieurs jours, après quoi on l'a ca
« s'est dégagé au moment de la rupture, des
« acides, abondantes, probablement d'acide hy
« mique.... La liqueur qu'elle renfermait pr
« une ressemblance parfaite avec l'hydrocarb
« brôme ($C^8 H^8 + Br^4$). Pour m'assurer de l'i
« j'ai soumis la petite quantité de liquide, lavée
« séchée aussi bien que possible, à l'analyse
« donné :

Carbone.....	9,377
Hydrogène.....	1,304
Brôme.....	89,319
	100,000

uantités sont bien entre elles dans le rapport de
² ; mais elles sont toutes les deux trop faibles
donner l'hydrocarbure de brôme. Quoi qu'il en
je crois que l'on peut admettre que le brôme,
issant sur le brômure d'aldehydène, produit de
rocarbure de brôme et de l'acide hydrobromi-
»

est impossible de concevoir comment le brôme,
ant de l'hydrogène au brômure d'aldehydène,
: donner de l'hydrocarbure de brôme, qui ren-
lus d'hydrogène que lui.

un mémoire que j'ai publié sur les combinaisons
aphtaline, j'ai fait voir qu'elles renfermaient
es radicaux à 28 équivalens, et j'ai donné en
emps un tableau comparé des combinaisons de
taline et de l'hydrogène bicarboné, en annonçant
alogie me conduisait à admettre qu'on pourrait
avec ce dernier, de nouvelles combinaisons sem-
à celles de la naphtaline.

un autre mémoire, j'ai tiré la conclusion sui-
Toutes les fois que le chlore, le brôme, etc.,
t une action déshydrogénante sur un hydrogène
, l'hydrogène enlevé est remplacé par un équi-
e chlore ou de brôme, et il se forme en même
e l'acide hydrochlorique ou hydrobrômique, qui

différentes, et la faculté d'absorber les rayons du soleil croissant dans un plus grand rapport que le pouvoir rayonnant, qui est lui-même plus grand pour la terre ferme que pour les eaux de la mer, on en conclut que la température moyenne de notre hémisphère, où la terre ferme est en plus grande proportion, doit être supérieure à celle de l'hémisphère austral ; ce qui est conforme aux observations. »

Note sur les Chlorure, Brômure et Iodure d'Aldehydène ;

Par M. Aug. Laurent.

Dans un mémoire sur les combinaisons de l'hydrogène bicarboné avec le chlore, le brôme et l'iode, M. V. Regnault cite l'expérience suivante :

« Du brômure d'aldehydène condensé ($C^8 H^6 + Br^2$) « a été mêlé avec du brôme, dans une ampoule, que « l'on a fermée ensuite. Cette ampoule est restée exposée « au soleil plusieurs jours, après quoi on l'a cassée. Il « s'est dégagé au moment de la rupture, des vapeurs « acides, abondantes, probablement d'acide hydrobrô- « mique.... La liqueur qu'elle renfermait présentait « une ressemblance parfaite avec l'hydrocarbure de « brôme ($C^8 H^8 + Br^4$). Pour m'assurer de l'identité, « j'ai soumis la petite quantité de liquide, lavée et des- « séchée aussi bien que possible, à l'analyse, qui a « donné :

Carbone.....	9,377
Hydrogène.....	1,304
Brôme.....	89,319
	100,000

« Ces quantités sont bien entre elles dans le rapport de « $C^2 H^2$; mais elles sont toutes les deux trop faibles « pour donner l'hydrocarbure de brôme. Quoi qu'il en « soit, je crois que l'on peut admettre que le brôme, « en agissant sur le brômure d'aldehydène, produit de « l'hydrocarbure de brôme et de l'acide hydrobromi- « que. »

Il m'est impossible de concevoir comment le brôme, en enlevant de l'hydrogène au brômure d'aldehydène, pourrait donner de l'hydrocarbure de brôme, qui renferme plus d'hydrogène que lui.

Dans un mémoire que j'ai publié sur les combinaisons de la naphtaline, j'ai fait voir qu'elles renfermaient toutes des radicaux à 28 équivalens, et j'ai donné en même temps un tableau comparé des combinaisons de la naphtaline et de l'hydrogène bicarboné, en annonçant que l'analogie me conduisait à admettre qu'on pourrait obtenir avec ce dernier, de nouvelles combinaisons semblables à celles de la naphtaline.

Dans un autre mémoire, j'ai tiré la conclusion suivante : Toutes les fois que le chlore, le brôme, etc., exercent une action déshydrogénante sur un hydrogène carboné, l'hydrogène enlevé est remplacé par un équivalent de chlore ou de brôme, et il se forme en même temps de l'acide hydrochlorique ou hydrobrômique, qui

tantôt se dégage, tantôt reste combiné avec le nouveau radical formé.

Appliquons ces idées au brômure d'aldehydène, et voyons ce qui doit arriver lorsqu'on le traite par le brôme :

$C^8 H^6 Br^2 + Br^4$ doit donner $C^3 H^4 Br^4 + H^2 Br^2$ et $H^2 Br^2$ peut ou se dégager ou rester combiné avec le nouveau radical à 8 équivalens $C^8 H^4 Br^4$.

$C^8 H^6 Br^2 + Br^8$ peut donner $C^8 H^2 Br^6 + H^4 Br^4$ et $H^4 Br^4$ peut ou se dégager ou rester combiné avec le nouveau radical à 8 équivalens.

On a donc quatre combinaisons possibles :

$$C^3 H^4 Br^4,$$
$$C^3 H^4 Br^4 + H^2 Br^2,$$
$$C^8 H^2 Br^6,$$
$$C^8 H^2 Br^6 + H^4 Br^4.$$

En traduisant l'analyse de M. V. Regnault en formule, on a $C^8 H^4 Br^4 + H^2 Br^2$.

	Calculé.	Trouvé.
C^8.....	9,28	9,377
H^6.....	1,13	1,304
Br^6.....	89,59	89,319
	100,00	100,000

Il est impossible de trouver deux analyses qui s'accordent aussi bien.

Il resterait maintenant à expliquer le dégagement de l'acide hydrobrômique. On le pourrait en admettant qu'un excès de brôme ait pu donner un peu de $C^8 H^2 Br^6$. Si on traduit cette formule en nombres, on obtient :

C^8	9,35
H^2	0,35
Br^6	90,30

Cette analyse ne diffère que de 1 centième de la précédente. On conçoit facilement qu'un dixième de cette dernière substance mêlée avec la première, ne dérange pas l'analyse de celle-ci.

Il est permis d'espérer qu'un jour on réalisera le tableau suivant :

1.	$C^8\ H^8$	Ethérène.
2.	$C^8\ H^6\ Cl^2 + H^2\ Cl^2$	Hydrochlorate de chloréthe-rase.
3.	$C^8\ H^6\ Cl^2$	Chloréthérase.
4.	$C^8\ H^4\ Cl^4 + H^2\ Cl^2$	Hydrochlorate de chloréthe-rèse.
5.	$C^8\ H^4\ Cl^4$	Chloréthérèse.
6.	$C^8\ H^2\ Cl^6 + H^2\ Cl^2$	Hydrochlorate de chloréthe-rise.
7.	$C^8\ H^2\ Cl^6$	Chloréthérise.
8.	$C^8\ Cl^8 + H^2\ Cl^2$	Hydrochlorate de chloréthe-rose.
9.	$C^8\ Cl^8 + H^4\ Cl^4$	Chloroforme.
10.	$C^8\ Cl^8$	Chloréthérose (chlorure de carbone).

Le n° 5 pourrait s'obtenir en traitant le n° 4 par la potasse.

Le n° 6 avec le n° 5 et le chlore.

Le n° 7 avec le n° 6 et la potasse.

Le n° 8 avec le n° 7 et le chlore.

Le n° 9 avec le n° 5 et le chlore en excès.

M. Regnault ajoute qu'il se propose de revenir sur cette réaction. Personne assurément n'attend avec plus d'anxiété que moi, le résultat de ses recherches.

Analyses diverses;

PAR MM. AUG. LAURENT ET CH. HOLMS.

Fer oxidulé artificiel.

La sole des fours à pudler, de Châtillon sur Seine, est un mélange de silicate de fer, de protoxide et peroxide de fer. En la brisant, on y rencontre quelquefois des espèces de géodes, dont la partie inférieure seule est tapissée de cristaux parfaitement réguliers. Ceux-ci détachés avec soin ont présenté tous les caractères du fer oxidulé naturel. Leur éclat, leur densité est la même. Ils offrent les mêmes variétés de forme, le tétraèdre régulier, l'octaèdre, l'octaèdre émarginé, le dodécaèdre rhomboïdal. Réduits en poudre, ils sont attaquables par l'acide hydrochlorique concentré, et laissent un faible résidu de silice en gelée.

Soumis à l'analyse, ils ont donné :

		Oxigène.	Rapport.
Peroxide de fer..	58	27,75	3
Protoxide	35	5,92	1
		2,02	1
Silice.....	7	3,64	2
	100		

C'est par conséquent un mélange de 86 parties de fer oxidulé ($F^2\,O^3 + FO$), et de 14 parties de bisilicate de protoxide de fer ($Si^2\,O^2 + OF$).

Sa ressemblance parfaite avec le fer oxidulé naturel, est une nouvelle preuve de l'origine ignée des roches qui renferment ce dernier.

Albite de Chesterfield.

D'après une analyse de M. Stromeyer, ce minéral n'aurait pas la composition de l'albite ordinaire, et devrait former une espèce particulière. Comme nous en possédions un bel échantillon, dans lequel étaient disséminées quelques tourmalines roses et vertes, nous l'avons soumis à l'analyse, à l'aide de l'acide hydrofluorique (1); il a donné les résultats suivans:

		Oxig.	Rapport.
Silice.....	68,4	35,54	12
Alumine.....	20,8	9,71	3
Fer et manganèse.	0,1	»	»
Chaux.....	0,2	»	»
Soude.....	10,5	2,69	1
	100,0		

Ce qui conduit à la formule $(3\,Si^3\,O^3 + Al^2\,O^3) + (Si^3\,O^3 + O\,Na)$ qui est celle de l'albite ordinaire.

(1) Dans un mémoire publié par l'un de nous sur l'analyse des silicates alcalins, on a indiqué qu'il fallait se servir d'un tube de platine pour conduire les vapeurs d'acide hydrofluorique dans le creuset de platine. Depuis un an, M. Malagutti se sert tous les jours d'un tube en plomb sans y avoir trouvé d'inconvénient.

Minéral des laves du Vésuve.

Certaines laves du Vésuve sont régulièrement parsemées, comme un porphyre, de cristaux blancs, vitreux, regardés jusqu'à ce jour comme du feldspath. M. Élie de Beaumont, présumant qu'ils appartenaient au labradorite, nous en a remis un échantillon pour l'analyser.

Ces cristaux sont si friables et tellement engagés dans la lave, qu'il est impossible de les détacher sans entraîner de cette dernière; aussi l'analyse que nous en donnons ne doit être regardée que comme une approximation; mais suffisante pour justifier la prévision de M. Élie de Beaumont.

Ils renferment :

		Oxigène.	Rapport.
Silice.....	47,9	25,00	18
Alumine.....	34,0	15,90	12
Peroxide de fer....	2,4	0,72	
Soude.....	5,1	1,30	1
Potasse.....	0,9	0,15	
Chaux.....	9,5	2,66	2
Magnésie	0,2	0,01	

Ce qui conduit à la formule :

$$12\,Si\,Al + 2\,Si^2\,Ca + Si^2\,Na.$$

M. Berzélius a admis pour formule du labradorite :

$$12\,Si\,Al + 3\,Si^3\,Ca + Si^3\,Na.$$

Si on remarque que les analyses du labradorite sont très anciennes, et que la nôtre a été faite sur un échan-

tillon impur, on verra que si les analyses ne suffisent pas pour donner une formule exacte de ces deux substances, elles peuvent cependant les rapprocher.

Cristallisation de l'oxide de zinc.

Il est à remarquer que, jusqu'à présent, on n'a pas encore rencontré d'oxides de la formule OM cristallisés, si ce n'est le protoxide de plomb qui a la forme d'un dodécaèdre, suivant M. Houton-Labillardière; mais on ne sait pas même s'il est régulier. Un échantillon d'oxide de zinc, recueilli dans les fentes des tuyaux de terre qui servent à la préparation du métal, nous a offert de petits cristaux microscopiques qui avaient la forme d'un prisme à 6 pans; mais nous n'avons pu déterminer les modifications des bases : cette forme suffit pour faire voir qu'ils n'appartiennent pas au système cubique.

Dans les mêmes tuyaux, on rencontre du zinc métallique cristallisé en prismes, à base rhombe; et ce qui est assez singulier, ils renferment 3 à 4 pour 100 de fer, tandis que l'oxide recueilli dans les mêmes tuyaux, a donné des dissolutions qui n'ont pas même été colorées en bleu par le cyanure jaune de potassium.

Note sur un Procédé pour Amalgamer des plaques de Zinc;

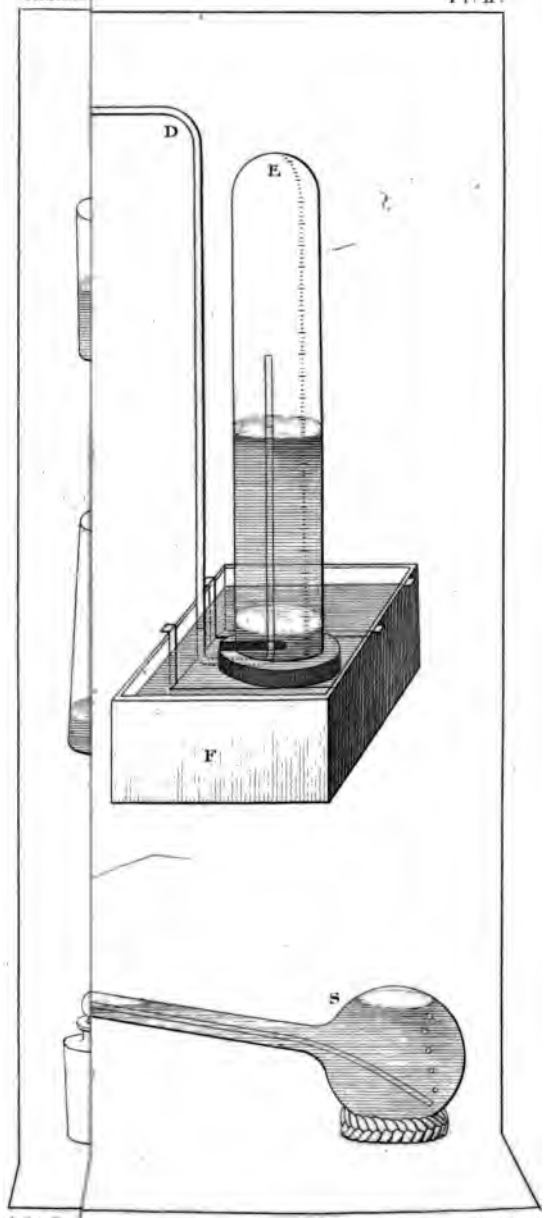
PAR M. MASSON,
Ancien élève répétiteur à l'école normale.

Dans un de ses beaux mémoires sur l'électricité, M. Faraday annonce qu'il y a des avantages considérables à employer dans la pile de Volta des plaques de zinc amalgamées ; mais ce physicien n'indique aucun moyen de produire facilement l'amalgamation. Désirant vérifier si dans tous les cas cette nouvelle constitution des élémens voltaïques est réellement préférable à l'ancienne, j'ai eu besoin de préparer une surface de plusieurs pieds carrés. J'ai mis en usage le procédé suivant aussi simple que rapide. Après avoir placé sur le zinc un peu de mercure, on verse sur le métal un mélange d'acide sulfurique et d'eau dans les proportions qui conviennent à la préparation de l'hydrogène, puis avec un petit tampon de linge on promène le mercure sur toute sa superficie. Celui-ci s'étend alors très facilement et l'amalgamation marche avec une grande promptitude ; on a soin d'ajouter de temps en temps un peu d'acide dilué; ce dernier paraît agir en décapant le zinc, car en formant un circuit voltaïque à un seul élément l'opération ne marche ni mieux ni plus vite.

Dans un mémoire que j'ai présenté il y a quelques mois à l'Institut, sur les commotions produites par des cylindres électro-dynamiques, j'ai indiqué l'emploi de

caisses en plomb rectangulaires dans les piles à la Wollaston. Parmi plusieurs avantages incontestables, elles ont celui de précipiter le cuivre qui, avec des réservoirs en verre ou en grès, se porte sur le zinc; avec des plaques amalgamées, il sera nécessaire d'appliquer sur le fond des vases en plomb un vernis inattaquable par l'acide sulfurique étendu. Je ne doute pas qu'avec cette modification leur usage ne devienne universel dans les piles à la Wollaston.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTRE.		ETAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.		
1	759,41	+ 7,4		760,23	+10,4		761,02	+10,3		763,32	+ 7,5		+10,5	+ 6,3	Nuageux.	N. fort.
2	764,75	+ 3,0		764,30	+ 6,7		763,22	+ 8,6		762,78	+ 5,4		+ 8,9	+ 0,8	Serein.	S. E.
3	760,81	+ 2,6		760,22	+ 6,2		759,29	+ 7,8		759,12	+ 5,0		+ 8,0	— 0,7	Couvert,	N. E.
4	758,32	+ 2,2		758,49	+ 4,1		757,77	+ 4,4		757,69	+ 3,8		+ 4,9	+ 1,3	Très nuageux.	E.
5	757,15	+ 3,0		756,20	+ 5,0		755,25	+ 5,3		754,19	+ 5,2		+ 5,7	+ 2,0	Très nuageux.	E.
6	753,65	+ 4,4		754,08	+ 4,5		754,61	+ 4,9		757,69	+ 2,8		+ 5,3	+ 3,9	Couvert.	O. N. O.
7	760,30	+ 4,1		760,19	+ 8,1		759,99	+ 8,1		759,99	+ 7,0		+ 8,8	+ 0,4	Couvert,	S. E.
8	756,91	+ 7,4		756,66	+10,3		756,17	+10,8		756,30	+ 7,6		+11,4	+ 5,8	Très nuageux.	S. O.
9	754,73	+ 8,2		756,74	+ 5,8		757,37	+ 5,8		760,13	+ 1,0		+ 5,8	+ 3,4	Couvert, brouillard.	N. O.
10	761,84	— 0,2		762,30	+ 0,2		762,86	+ 1,0		764,94	— 1,8		+ 1,0	— 1,6	Couvert.	N.
11	766,01	— 2,3		765,83	— 1,6		765,16	— 1,4		764,65	— 2,1		— 1,4	— 2,8	Couvert	E. N. E.
12	758,72	+ 3,0		758,94	+ 3,2		759,01	+ 3,6		759,58	+ 2,0		+ 3,8	— 3,0	Nuageux, brouillard.	N. force moy.
13	763,05	+ 0,4		763,22	+ 1,2		763,35	+ 0,6		764,54	— 0,6		+ 1,2	— 0,6	Quelques éclaircies.	N. E.
14	762,52	— 1,2		761,09	— 0,4		759,62	+ 0,5		759,25	— 1,0		+ 0,5	— 3,2	Brouillard à l'horizon.	N. E.
15	757,31	+ 0,2		756,33	+ 3,2		755,83	+ 4,6		756,34	+ 2,6		+ 4,6	— 2,1	Quelques éclaircies.	N.
16	756,99	+ 0,2		757,13	+ 2,3		756,74	+ 3,5		757,39	+ 2,4		+ 3,5	— 0,9	Couvert, brouillard.	N.
17	757,01	+ 4,9		756,85	+ 6,9		756,50	+ 7,6		757,05	+ 6,4		+ 7,6	+ 3,4	Couvert.	O
18	756,50	+ 8,3		756,38	+10,9		755,91	+10,1		756,20	+ 9,2		+11,4	+ 5,7	Couvert, brouillard.	S. O.
19	758,76	+ 7,8		759,15	+11,0		759,04	+10,4		760,22	+ 5,2		+11,0	+ 7,3	Nuageux.	O.
20	760,47	+ 5,6		760,26	+ 9,0		759,88	+ 8,9		760,45	+ 3,3		+ 9,3	+ 3,1	Couvert, brouillard.	S. O.
21	761,81	+ 3,4		761,19	+ 6,9		760,83	+ 7,8		760,63	+ 7,0		+ 7,8	— 0,4	Nuageux.	S.
22	760,14	+ 4,2		759,36	+ 8,5		758,30	+ 8,3		758,25	+ 5,3		+ 8,9	+ 2,3	Nuageux.	S.
23	758,30	+ 3,8		757,70	+ 9,7		756,80	+11,4		757,49	+ 5,6		+11,6	+ 2,0	Serein.	S.
24	758,27	+ 6,4		758,12	+12,1		757,12	+13,4		757,16	+ 7,6		+13,7	+ 5,4	Serein.	S. E.
25	757,45	+ 5,8		757,03	+10,5		756,20	+11,6		754,89	+ 9,3		+12,3	+ 5,0	Nuageux.	E.
26	753,32	+12,6		751,07	+13,8		749,11	+15,4		748,51	+13,5		+16,0	+ 7,0	Nuageux.	S. S. E.
27	746,97	+11,3		745,64	+12,8		744,81	+11,2		745,01	+10,5		+12,6	+10,5	Pluie.	S.
28	745,85	+ 9,4		746,55	+11,6		747,64	+11,7		749,88	+ 8,7		+12,6	+ 8,2	Quelques éclaircies.	S. O. fort.
29	750,30	+ 8,4		748,79	+10,7		746,62	+11,4		743,78	+10,2		+11,5	+ 7,4	Quelques éclaircies.	S.
30	739,93	+10,5		740,08	+14,2		739,91	+14,5		743,24	+ 9,6		+14,5	+ 7,0	Couvert, brouillard.	S. E. fort.
1	758,84	+ 5,8		758,94	+ 5,1		758,72	+ 6,7		759,61	+ 4,3		+ 7,0	+ 2,2	Moyennes du 1 au 10.	Pluie, en cent.
2	759,73	+ 2,5		759,52	+ 4,6		759,04	+ 4,8		759,55	+ 2,7		+ 5,2	+ 0,5	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 3,619
3	753,20	+ 7,3		752,54	+10,9		751,67	+11,7		751,88	+ 8,6		+12,1	+ 5,4	Moyennes du 21 au 30.	Terrasse 3,196
	757,26	+ 4,5		757,00	+ 6,9		756,48	+ 7,7		757,01	+ 5,2		+ 8,1	+ 2,7	Moyennes du mois + 5,4.	



L. Gay Lussac Dureau sc.

De l'Endosmose des Acides ;

PAR M. DUTROCHET,
Membre de l'Académie des Sciences.

Mémoire lu à l'Académie des Sciences le 19 octobre 1835.

Lorsque je fis mes premières expériences sur l'endosmose, expériences publiées en 1826 (1), je vis et j'annonçai que, dans ce phénomène, les acides offraient un mode d'action opposé à celui que présentaient les alcalis. La solution aqueuse de l'un quelconque de ces derniers étant séparée de l'eau pure par une membrane animale, le courant d'endosmose est dirigé de l'eau vers la solution alcaline ; il me parut que l'inverse avait lieu en employant un acide en remplacement de l'alcali ; je revins sur cette assertion trop absolue en 1828 (2) ; je n'avais pas essayé l'action de beaucoup d'acides ; en étendant mes recherches je vis que le vinaigre et les acides nitrique et hydrochlorique étant séparés de l'eau par un morceau de vessie, le courant d'endosmose était dirigé de l'eau vers l'acide. Quant aux acides sulfurique et hydrosulfurique il me parut qu'ils étaient complétement incapables de produire l'endosmose ; je leur donnai en conséquence la qualification de liquides *inactifs* par rapport à l'endosmose. Ce langage métaphorique,

(1) L'agent immédiat du mouvement vital dévoilé, etc.
(2) Nouvelles recherches sur l'endosmose, etc.

introduit dans l'énoncé d'une théorie physique, annonçait suffisamment que la véritable théorie de ces phénomènes était encore loin d'être connue. Il fallait de nouvelles recherches, tant pour établir la certitude des faits observés, que pour les coordonner en théorie véritablement physique. Cependant j'ai négligé long-temps de m'en occuper. Les recherches récentes que je vais exposer ici révéleront une série de faits nouveaux fort importans sur la voie desquels je m'étais trouvé il y a six ans, et qui m'avaient échappé. Avant d'exposer ces nouvelles observations sur l'endosmose je crois qu'il est nécessaire que j'entre dans quelques explications sur le sens que j'attache à ce mot *endosmose ;* car il me paraît que ce sens n'a pas toujours été bien compris. Je commence par reproduire la définition que j'ai donnée précédemment de ce phénomène.

Lorsque deux liquides miscibles et hétérogènes sont séparés par une cloison à pores capillaires, ces deux liquides marchent l'un vers l'autre avec inégalité au travers des canaux capillaires de la cloison séparatrice. Il résulte de cette inégalité de marche que l'un des deux liquides reçoit de son voisin plus qu'il ne donne ; en sorte que son volume s'augmente sans cesse aux dépens du volume de ce liquide voisin. Il y a donc ici un courant fort et un contre-courant faible. J'ai donné le nom de *courant d'endosmose* au courant fort, et le nom de *courant d'exosmose* au contre-courant faible (1). L'*en-*

(1) J'ai dit ailleurs et je répète ici qu'il ne faut avoir aucun égard à la signification étymologique de ces expressions mal choisies, *endosmose* et *exosmose*, expressions que je ne conserve que parce qu'elles

dosmose n'est donc, dans ma manière de voir, que l'existence, au travers d'un corps poreux, d'un courant de fluide plus fort que le contre-courant qui lui est opposé, et produisant ainsi une accumulation de fluide à l'un des côtés de la cloison poreuse, côté qui est celui vers lequel marche le courant le plus fort. Cette accumulation de fluide produit nécessairement un effet dynamique; elle devient une force qui avait besoin d'être désignée par un nom spécial, afin d'éviter les circonlocutions qui nuisent à la rapidité et à la clarté des idées. Ce nom est celui du courant qui produit l'accumulation du fluide, c'est le nom d'*endosmose*. Ce mot n'exprime donc point *la cause* du courant fort; il n'en exprime que

---

sont actuellement adoptées, et qu'ainsi il y aurait de l'inconvénient à les changer. Ces expressions n'entraînent point du tout les idées d'*entrée* et de *sortie* que leur étymologie semble indiquer. Ainsi le courant d'*endosmose* ou le *courant fort* peut être dirigé tantôt du dehors d'un endosmomètre vers sa cavité, tantôt de cette même cavité vers le dehors. Lorsque le courant d'endosmose est dirigé du dehors vers le dedans de l'endosmomètre, le liquide contenu dans ce dernier monte graduellement dans le tube au dessus du niveau du liquide extérieur. Lorsque le courant d'endosmose est dirigé du dedans de l'endosmomètre vers le dehors, le liquide contenu dans cet instrument s'abaisse graduellement dans le tube au dessous du niveau du liquide extérieur dans lequel le tube aura été enfoncé jusqu'à l'endroit où le liquide intérieur aura été artificiellement élevé. On voit ainsi qu'il y a deux manières opposées de faire les expériences d'endosmose; suivant la position que l'on donne aux deux liquides que sépare la cloison perméable, on fait monter le liquide contenu dans l'endosmomètre au dessus du niveau du liquide extérieur, ou on le fait descendre au dessous de ce même niveau. Il est bon, dans beaucoup d'expériences, d'essayer successivement ces deux manières d'observer l'endosmose.

l'*existence*, et l'effet dynamique subséquent qui en résulte. Ainsi toutes les fois que deux fluides séparés par une cloison poreuse affecteront l'un vers l'autre un courant fort et un contre-courant faible au travers des conduits capillaires de cette cloison poreuse, il y aura *endosmose*, et par conséquent développement d'une force impulsive au côté vers lequel marche le *courant fort*. On détermine par l'observation les proportions respectives des deux courans antagonistes ; on apprend quelles sont les conditions auxquelles est attachée l'inégalité variable de leur marche, mais la cause générale de cette inégalité ne nous est point encore connue. Ainsi, par exemple, on sait que l'inégalité de la densité des liquides n'est point en rapport constant avec le degré de l'endosmose qu'ils opèrent. C'est ordinairement du côté du liquide le plus dense qu'est dirigé le courant fort ou le courant d'endosmose ; mais cela n'a pas toujours lieu. En effet, l'alcool et l'éther, quoique bien moins denses que l'eau, reçoivent d'elle le courant d'endosmose comme le feraient des liquides dont la densité est considérable. L'alcool et l'éther s'élèvent moins que l'eau dans les tubes capillaires ; ces liquides ont cela de commun avec les liquides plus denses que l'eau. Des expériences nombreuses m'ayant fait voir que l'endosmose avait lieu du côté du liquide le plus ascendant dans les tubes capillaires, je fus conduit à considérer l'ascension capillaire comme déterminant par son degré la direction du courant d'endosmose. Des mesures exactes et comparatives prises à cet égard confirmèrent ce premier aperçu, et semblèrent prouver définitivement que l'endosmose est en raison de la différence de l'ascension

capillaire des deux liquides séparés par une cloison mince, et qui est perméable pour ces deux liquides. Ce fut donc à cette théorie que je me fixai en 1831 (1). Elle était l'expression exacte de tous les faits d'endosmose qui m'étaient connus. Dans cette théorie la capillarité n'est point considérée comme *la cause* de l'endosmose ; elle n'en est que *le moyen* ou *l'instrument*. La *cause* de ce phénomène me parut être l'attraction réciproque des deux liquides ou leur tendance à la mixtion. L'action capillaire des canaux de la cloison séparatrice me parut être la force régulatrice qui présidait à la marche inégale de ces deux liquides l'un vers l'autre. Cependant l'analyse mathématique s'empara de ce phénomène, et tenta de l'expliquer. Un illustre académicien en France, et un mathématicien anglais, M. Power, donnèrent chacun à leur manière l'explication analytique du phénomène de l'endosmose, considéré comme ayant sa cause dans l'action capillaire. Dans ces deux explications mathématiques, le phénomène du contre-courant d'exosmose est mis de côté ou considéré simplement comme n'ayant qu'une existence accidentelle. Or, ceci est tout-à-fait contraire à l'observation qui nous montre toujours l'existence simultanée des deux courans antagonistes et inégaux d'endosmose et d'exosmose.

Un physicien habile a émis l'idée que l'endosmose est le simple effet de la *viscosité* de l'un des deux liquides que sépare une cloison poreuse. C'est, selon lui, cette *viscosité* qui empêche la perméation du liquide supérieur au travers de la cloison séparatrice, tandis

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XLIX, p. 411.

que le liquide inférieur, peu ou point visqueux, filtre avec facilité au travers de cette cloison, et va se mêler avec le liquide supérieur, dont il augmente ainsi le volume. Cette opinion, émise par un savant distingué, mérite un sérieux examen.

En dissolvant un même poids de gomme arabique et de sucre dans un même poids d'eau on a deux solutions dont la viscosité n'est point la même, l'eau gommée est sensiblement plus visqueuse que l'eau sucrée. Or, si l'on sépare ces deux liquides par un morceau de vessie, le courant d'endosmose sera dirigé de l'eau gommée vers l'eau sucrée, c'est-à-dire que ce sera le liquide le plus visqueux ou l'eau gommée qui traversera la membrane avec le plus de facilité ou en plus grande quantité. Bien plus, le même phénomène aura lieu en mettant dans le même poids d'eau une quantité de gomme double de celle du sucre. Ainsi j'ai expérimenté qu'une solution de deux parties de gomme arabique dans trente-deux parties d'eau (densité 1,023), et une solution d'une partie de sucre dans le même poids d'eau (densité 1,014) étant séparées par un morceau de vessie, le courant d'endosmose est encore dirigé de l'eau gommée vers l'eau sucrée. Ces faits prouvent bien évidemment que le courant d'endosmose n'est point toujours dirigé du liquide le moins visqueux vers le liquide le plus visqueux. Ce n'est donc pas l'inégalité de la *viscosité* de ces deux liquides qui est ici la cause de l'inégalité de leur perméation au travers de la cloison poreuse qui les sépare.

Afin d'établir ces faits d'une manière irréfragable j'ai dû mesurer exactement la viscosité comparative de l'eau gommée et de l'eau sucrée qui ont servi aux expériences

dont je viens de parler. Cette mesure comparative de la viscosité des liquides s'opère en observant le temps que chacun d'eux, à volume égal, met à s'écouler par un tube capillaire de verre et par une température semblable. J'ai donc soumis à cette épreuve comparative : 1° l'eau pure ; 2° la solution d'une partie de sucre dans 32 parties d'eau ; 3° la solution d'une partie de gomme arabique dans trente-deux parties d'eau ; 4° enfin la solution de deux parties de gomme arabique dans 32 parties d'eau. Par une température de + 7 degrés centésimaux, 15 centilitres d'eau pure s'écoulèrent par un canal capillaire de verre en 157 secondes ; 15 centilitres de la solution d'une partie de sucre dans 32 parties d'eau s'écoulèrent en 159 secondes $\frac{1}{2}$; 15 centilitres de la solution d'une partie de gomme dans 32 parties d'eau s'écoulèrent en 262 secondes $\frac{1}{2}$; enfin 15 centilitres de la solution de deux parties de gomme dans 32 parties d'eau s'écoulèrent en 326 secondes.

On voit par ces expériences que la viscosité de l'eau sucrée qui contient une partie de sucre sur 32 parties d'eau (densité 1,014) est très peu supérieure à la viscosité de l'eau pure ; que la viscosité de l'eau gommée qui contient une partie de gomme sur 32 parties d'eau est bien supérieure à la viscosité de l'eau sucrée ci-dessus ; on voit enfin que l'eau gommée qui contient 2 parties de gomme sur 32 parties d'eau (densité 1,023) possède une viscosité deux fois plus forte que celle de l'eau sucrée qui contient une partie de sucre sur 32 parties d'eau.

Il semble qu'on ne puisse rien ajouter à ces preuves qui démontrent que l'endosmose ne dépend point de la

viscosité des liquides, cependant j'offrirai encore ici une nouvelle preuve de cette vérité. Le fait très singulier que je vais faire connaître prouvera en même temps que les cloisons séparatrices de diverses natures exercent une influence spéciale sur le sens dans lequel s'opère l'endosmose.

On sait qu'en séparant l'eau de l'alcool par une membrane animale ou végétale organisée le courant d'endosmose est dirigé de l'eau vers l'alcool. J'ai établi une cloison séparatrice entre ces deux liquides avec du *taffetas gommé* enduit, comme on sait, de caoutchouc, ce qui équivalait à une membrane mince de caoutchouc pur. Pendant les 36 premières heures de l'expérience j'ai observé un courant d'endosmose extrêmement lent dirigé de l'alcool vers l'eau. Après ce temps l'endosmose, dirigée toujours de même, est devenue très rapide. J'attribue cet accroissement de la vitesse de l'endosmose à ce que le caoutchouc altéré par l'action de l'alcool était devenu plus facilement perméable. Toujours est-il certain que dans cette expérience on voit le courant d'endosmose dirigé de l'alcool vers l'eau au lieu d'être dirigé de l'eau vers l'alcool, ainsi que cela a toujours lieu lorsque la cloison qui sépare l'alcool de l'eau est formée par un tissu organique animal ou végétal. On voit ici d'une manière manifeste l'influence qu'exerce la cloison séparatrice sur la direction du courant d'endosmose. Cela prouve en même temps que la différence de viscosité des deux liquides ne joue aucun rôle dans la production de ce phénomène. Je ferai observer que le courant d'endosmose qui porte l'alcool vers l'eau en traversant la cloison de caoutchouc est accompagné par un

contre-courant d'exosmose qui porte l'eau vers l'alcool en traversant de même la cloison. Je me suis assuré, en effet, que, dans cette expérience, l'alcool avait reçu de l'eau. Cependant on sait que le caoutchouc n'est point perméable à l'eau. Cela prouve que ce dernier liquide n'avait pu traverser la cloison de caoutchouc qu'en se mêlant avec l'alcool qui occupait les interstices moléculaires de cette substance. Une fois introduit dans ces interstices l'alcool attire l'eau par affinité de mixtion, et l'introduit dans la substance du caoutchouc, qui ne donne aucun accès à l'eau lorsqu'elle se présente seule. Ainsi c'est à l'état de mixtion dans les canaux capillaires de la cloison séparatrice que les deux liquides opposés marchent l'un vers l'autre par une progression croisée et inégale. C'est par un moyen fort simple que je me suis assuré que l'alcool qui avait servi à cette expérience avait acquis de l'eau. J'y ai mis le feu, et il est resté une quantité notable d'eau pour résidu de la combustion, tandis qu'il n'en est point resté du tout après la combustion de l'alcool semblable à celui qui avait servi à l'expérience.

Après avoir bien prouvé que le phénomène de l'endosmose ne dépend point de la différence de la *viscosité* des liquides, j'aborde l'examen de la théorie que j'ai précédemment établie, théorie d'après laquelle le courant d'endosmose serait constamment dirigé du liquide le plus ascendant dans les tubes capillaires vers celui dont l'ascension capillaire est moindre. C'était effectivement ce qui s'était constamment présenté à mon observation; mais des faits nouveaux et très singuliers

m'ont fait voir que j'avais tort d'admettre cette théorie comme générale.

J'ai dit plus haut dans quelle incertitude j'étais relativement à l'anomalie que me présentaient les acides soumis aux expériences d'endosmose. J'avais toujours placé les acides au-dessus de l'eau dont ils étaient séparés par une membrane animale. Certains acides, tels que l'acide hydrochlorique à des degrés très divers de densité, et l'acide nitrique seulement à des degrés assez élevés de densité, m'avaient offert l'endosmose dont le courant était dirigé de l'eau inférieure vers l'acide supérieur, en sorte que l'acide s'élevait graduellement dans le tube de l'endosmomètre. J'avais vu, au contraire, l'acide sulfurique assez étendu d'eau et l'acide hydrosulfurique, placés dans les mêmes circonstances que les acides ci-dessus, descendre toujours et graduellement dans le tube de l'endosmomètre. J'en conclus que ces acides ne produisaient point d'endosmose, et qu'ils filtraient mécaniquement par l'effet de leur pesanteur vers l'eau qui leur était inférieure et dont ils étaient séparés par un morceau de vessie. J'avais expérimenté que les acides sulfurique et hydrosulfurique ajoutés à de l'eau gommée lui enlevaient la propriété d'opérer l'endosmose. Cette eau gommée descendait alors dans le tube de l'endosmomètre au lieu d'y opérer un mouvement ascensionnel comme à son ordinaire. C'est ce qui me fit dire métaphoriquement que les acides sulfurique et hydrosulfurique étaient *ennemis de l'endosmose*. Des recherches reprises sur cet objet m'ont enfin éclairé sur la marche de ces phénomènes. Ce fut l'acide oxalique qui fit briller à mes yeux la première lueur à cet égard. Ayant mis dans

un endosmomètre fermé par un morceau de vessie une solution d'acide oxalique, et ayant plongé le réservoir de l'instrument dans l'eau, je fus surpris de voir que le liquide acide s'abaissait rapidement dans le tube de l'endosmomètre, et s'écoulait vers l'eau inférieure en filtrant au travers de la membrane animale séparatrice. J'eus alors l'idée de faire une disposition inverse des deux liquides, je mis de l'eau dans l'endosmomètre, et je plongeai son réservoir dans la solution d'acide oxalique. Je vis alors avec étonnement l'eau monter rapidement dans le tube de l'instrument, en sorte que, contrairement à tout ce que j'avais observé jusqu'alors, le courant d'endosmose était dirigé de l'acide vers l'eau. Voici le détail de cette expérience. Ayant mis de l'eau de pluie dans le réservoir de l'endosmomètre, je plongeai ce réservoir, fermé par un morceau de vessie, dans une solution d'acide oxalique dont la densité était 1,045 (11,6 parties d'acide cristallisé sur 100 de solution), la température était à + 25 degrés centésimaux. L'ascension de l'eau dans le tube de l'endosmomètre a duré pendant trois jours en diminuant graduellement de vitesse. Cette ascension étant devenue presque imperceptible, j'évacuai l'endosmomètre dans lequel je trouvai de l'eau chargée d'acide oxalique. L'acide extérieur était réduit à la densité 1,033. Ainsi, en même temps que l'acide inférieur avait pénétré dans l'eau par endosmose, l'eau supérieure avait pénétré dans l'acide par exosmose et en avait diminué la densité ; mais la perméation de l'eau avait été moins considérable que celle de l'acide ; en sorte que l'eau supérieure, augmentée de volume, s'était élevée dans le tube de l'endosmomètre.

Ainsi nous voyons encore ici bien évidemment l'existence des deux courans opposés et inégaux. Ayant remis de l'eau de pluie dans l'endosmomètre, je plongeai son réservoir dans l'acide oxalique ci-dessus mentionné, dont la densité était devenue 1,033. Au bout de deux jours l'ascension étant devenue presque imperceptible, j'évacuai l'endosmomètre qui se trouva contenir, comme précédemment, de l'eau chargée d'acide oxalique; la densité de l'acide extérieur était devenue 1,025. Je remis dans ce même acide l'endosmomètre que j'avais de nouveau rempli d'eau de pluie, l'endosmose eut lieu, mais avec moins de vitesse que précédemment. Ayant interrompu l'expérience, au bout de 24 heures je trouvai la densité de l'acide extérieur réduite à 1,023; l'eau intérieure contenait de l'acide comme à l'ordidaire. Je réduisis à 1,01 la densité de l'acide oxalique extérieur, et l'eau placée dans l'endosmomètre me donna encore une endosmose assez énergique. Je réduisis la densité de cet acide à 1,005 (1,2 d'acide sur 100 de solution), et l'endosmose fut encore très remarquable. Dans ces expériences j'ai vu que l'endosmose était d'autant plus rapide que l'acide oxalique extérieur était plus dense, en sorte que la facilité de perméation de cet acide au travers d'une membrane animale croît avec la densité de sa solution aqueuse. Ainsi nous voyons dans cette expérience un liquide plus dense que l'eau, et moins ascendant qu'elle dans les tubes capillaires, lequel cependant forme le courant d'endosmose ou le *courant fort*, tandis que l'eau qui lui est opposée forme le contre-courant d'exosmose, ou le *contre-courant faible*. Ceci est contraire à tout ce que j'avais observé

précédemment. La théorie que j'avais basée sur la différence de l'ascension capillaire des deux liquides opposés se trouve donc infirmée, ou du moins elle n'est plus d'une application générale. Quelle peut être la cause de ce nouveau phénomène? Les membranes animales livreraient-elles plus facilement passage à une solution d'acide oxalique qu'à l'eau au travers de leur tissu? C'est ce que j'ai recherché par les expériences suivantes :

La filtration d'un liquide par l'effet de sa pesanteur au travers d'une lame poreuse dont les canaux capillaires sont très petits n'est facilement appréciable que lorsque la face inférieure de cette lame poreuse est baignée par ce même liquide; ce n'est que de cette manière qu'on peut apprécier la filtration des liquides au travers d'une membrane animale dont le tissu est serré, telle, par exemple, qu'un morceau de vessie. Il est nécessaire que la face inférieure de la membrane soit baignée par le même liquide que celui qui repose sur la face supérieure afin qu'aucune cause étrangère ne modifie sa filtration. Nous savons, en effet, que l'hétérogénéité des deux liquides, en produisant l'endosmose, dénaturerait complétement les effets de la simple filtration. Si donc je veux éprouver la filtration de l'eau au travers d'une membrane, j'adapte cette membrane au réservoir d'un endosmomètre que je remplis d'eau, laquelle s'élève à une certaine hauteur dans le tube de l'instrument; j'applique ensuite la face inférieure de cette membrane sur la surface de l'eau contenue dans un vase inférieur. L'eau contenue dans l'endosmomètre filtre au travers de la membrane et se déverse dans l'eau du vase inférieur; la quantité de cette filtration dans un temps

donné est marquée par l'abaissement de l'eau dans le tube gradué de l'instrument. Si je veux éprouver comparativement la filtration d'une solution aqueuse quelconque, je place cette solution aqueuse dans le même endosmomètre dont la membrane est alors baignée extérieurement par la même solution aqueuse, et j'observe quelle est la quantité de son abaissement dans le tube de l'instrument pendant un temps égal à celui qui a été employé pour la filtration de l'eau. Il est nécessaire de commencer par éprouver la filtration de l'eau, et l'on passe ensuite à l'épreuve de la filtration de la solution aqueuse, mais il faut avoir soin alors de laisser tremper pendant un quart d'heure au moins la membrane de l'endosmomètre dans la solution aqueuse dont on veut éprouver la filtration, afin qu'elle s'imbibe complétement de ce dernier liquide, et qu'elle remplace l'eau qui imbibait la membrane. Sans cette précaution les résulats de la seconde expérience seraient fautifs. Il faut également avoir soin que les circonstances des deux expériences comparatives soient exactement semblables. C'est de cette manière que j'ai procédé pour éprouver comparativement la filtration de l'eau et celle de la solution aqueuse d'acide oxalique au travers d'un morceau de vessie. J'ai trouvé qu'à la température de + 21° cent. la filtration de l'eau de pluie étant représentée par 24, la filtration d'une solution aqueuse d'acide oxalique à la faible densité de 1,005 (1,2 d'acide sur 100 de solution) était représentée par 12; une solution de ce même acide étant employée à la densité 1,01, sa filtration fut représentée par 9. Il est donc prouvé que l'eau traverse les membranes animales plus facilement que ne le fait une

solution d'acide oxalique. Pourquoi donc ce dernier liquide traverse-t-il la membrane animale plus facilement et en plus grande quantité que ne le fait l'eau lorsque cette dernière baigne la face de la membrane opposée à celle qui est baignée par l'acide? C'est ce qui me paraît impossible à déterminer dans l'état actuel de nos connaissances.

La découverte de la singulière propriété que possède l'acide oxalique, de diriger le courant d'endosmose vers l'eau, lorsqu'il est séparé de ce dernier liquide par une membrane animale, me fit penser que tous les autres acides présenteraient le même phénomène. Il me fut offert, en effet, d'abord par l'acide tartrique et par l'acide citrique. Ces deux acides sont bien plus solubles dans l'eau, que ne l'est l'acide oxalique. La solution saturée de ce dernier à + 25 degrés centésimaux, n'atteint que la densité 1,045 (11,6 parties d'acide cristallisé sur 100 de solution). Or, la solubilité des acides tartrique et citrique est très grande, en sorte que leurs solutions aqueuses peuvent acquérir une densité bien plus considérable. J'expérimentai quels étaient les effets d'endosmose de ces deux acides tartrique et citrique, aux différens degrés de densité de leurs solutions aqueuses, et je découvris, non sans surprise, que leurs solutions très denses et leurs solutions moins denses, offrent l'endosmose dans des sens inverses. Ainsi, pour l'acide tartrique, lorsque sa solution possède une densité supérieure à 1,05 (11 parties d'acide cristallisé sur 100 de solution), et qu'elle est séparée de l'eau par une membrane animale, la température étant à + 25 degrés centésimaux, le courant d'endosmose est dirigé de l'eau

vers l'acide; mais lorsque, dans les mêmes circonstances, la densité de la solution acide est inférieure à 1,05, le courant d'endosmose est dirigé de l'acide vers l'eau, de la même manière que nous venons de le voir pour l'acide oxalique. Ainsi, suivant le degré plus ou moins élevé de sa densité, l'acide tartrique présente l'endosmose dans deux sens opposés : à la densité moyenne de 1,05 et par une température de + 25 degrés centésimaux, il n'offre d'endosmose dans aucun sens, et cependant, il ne laisse pas d'y avoir pénétration réciproque de l'acide et de l'eau que sépare la membrane animale; mais cette pénétration réciproque s'opère avec égalité de marche au travers de la membrane, en sorte qu'il n'y a point d'*endosmose*, c'est-à-dire, point d'augmentation du volume de l'un des liquides aux dépens de la diminution du volume du liquide opposé. L'acide citrique présente exactement les mêmes phénomènes. La densité moyenne qui sépare ses deux endosmoses opposées, est de même à peu près 1,05 à la température de + 25 degrés cent. Ces faits me firent juger que si l'acide oxalique ne présentait que l'endosmose dirigée de l'acide vers l'eau, cela provenait de ce que sa solution, à la température de + 25 degrés, n'atteignait point la densité nécessaire pour que cette solution acide présentât l'endosmose dirigée de l'eau vers l'acide.

Les observations précédentes avaient été faites pendant les grandes chaleurs de l'été. Le thermomètre centigrade indiquait + 25 degrés, lorsque j'ai déterminé le *terme moyen de densité* de la solution d'acide tartrique, terme moyen de densité en deçà et au delà duquel l'endosmose, opérée par cette solution acide et l'eau, est

dirigée vers l'eau ou vers l'acide. Il était important de savoir si l'abaissement de la température apporterait quelque modification dans ces phénomènes. J'ai donc répété ces expériences par une température de + 15 degrés centésimaux, et j'ai vu, avec surprise, que le *terme moyen de densité*, dont il vient d'être question, était considérablement déplacé dans le sens de l'augmentation de la densité du liquide acide. Ainsi, ce *terme moyen de densité* étant 1,05 (11 parties d'acide cristallisé sur 100 parties de solution) par une température de + 25 degrés centésimaux, il se trouva être 1,1 (21 parties d'acide cristallisé sur 100 parties de solution) par une température de + 15 degrés, c'est-à-dire, que la solution d'acide tartrique qui occupe ce nouveau *terme moyen*, contient presque deux fois plus d'acide que n'en contient la solution qui occupait le précédent *terme moyen*, lorsque la température était de dix degrés centésimaux plus élevée. Cette première expérience indiquait que le *terme moyen de densité* dont il est ici question, éprouverait de nouveaux déplacemens dans le même sens, par de nouveaux abaissemens de température : c'est effectivement ce qui est arrivé. A la température de + 8 degrés $\frac{1}{2}$ centésimaux, la solution d'acide tartrique, à la densité 1,1, n'offrit plus le *terme moyen*, qui, à la température de + 15 degrés, séparait les deux endosmoses opposées. Cette solution opérait alors franchement l'endosmose vers l'eau. Il me fallut augmenter sa densité jusqu'à 1,15 (30 parties d'acide sur 100 de solution), pour parvenir à un nouveau *terme moyen*, au delà duquel l'endosmose était dirigée vers l'acide, et en deçà duquel l'endosmose était dirigée vers

l'eau. La température étant abaissée à un quart de degré au dessus de zéro, la solution d'acide tartrique à la densité 1,15, n'offrit plus le *terme moyen*; elle produisit l'endosmose vers l'eau, ce qui m'indiqua que ce *terme moyen* devait être cherché dans une plus grande densité de la solution d'acide tartrique. Je trouvai ce nouveau *terme moyen* correspondant à la température de $\frac{1}{4}$ de degré au-dessus de zéro, dans la solution d'acide tartrique, dont la densité était 1,21 (40 parties d'acide sur 100 de solution). Toute solution d'acide tartrique, supérieure en densité à 1,21, dirigeait alors le courant d'endosmose de l'eau vers l'acide, et toute solution du même acide, inférieure à la densité 1,21, dirigeait le courant d'endosmose de l'acide vers l'eau. Il résulte de ces expériences, que l'abaissement de la température favorise l'endosmose vers l'eau, et que l'élévation de la température favorise l'endosmose vers l'acide. En effet, une même solution d'acide tartrique opère avec l'eau, tantôt l'endosmose vers l'acide, lorsque la température est élevée; tantôt l'endosmose vers l'eau, lorsque la température est abaissée. Il semblerait que l'abaissement de la température rendrait ici la perméation capillaire de la solution d'acide tartrique, plus facile et plus prompte que celle de l'eau, et cela suivant une certaine concordance entre le degré de la température et la densité de la solution acide. Ce phénomène serait analogue à celui qu'a fait connaître M. Girard, relativement à l'écoulement comparé de l'eau nitrée et de l'eau pure, par un tube capillaire de verre (1). Il a expérimenté,

(1) Mémoires de l'Académie des Sciences, 1816.

en effet, que jusqu'à la température de + 10 degrés, une solution d'une partie de nitrate de potasse, dans trois parties d'eau, s'écoule plus vite que l'eau pure, par un canal capillaire de verre; tandis que cette même solution s'écoule plus lentement que l'eau, lorsque la température est supérieure à + 10 degrés. Pour savoir si cette analogie présumée est fondée, j'ai mesuré comparativement la durée de l'écoulement, par un canal capillaire de verre, de l'eau pure, et l'écoulement d'une solution d'acide tartrique, dont la densité était 1,105 (21,8 parties d'acide sur 100 parties de solution). Par une température de + 7 degrés centésimaux, quinze centilitres d'eau s'écoulèrent par un canal capillaire de verre en 157 secondes; le même volume de la solution d'acide tartrique (densité 1,105) s'écoula en 301 secondes par le même canal capillaire. Ainsi, il n'y a aucune analogie à établir entre les résultats de l'expérience de M. Girard et le fait d'endosmose vers l'eau qui a lieu, lorsqu'à la température de + 7 degrés on sépare une solution d'acide tartrique (densité 1,105) de l'eau pure, par une membrane animale. Au reste, je dois dire ici qu'une solution d'une partie de nitrate de potasse dans trois parties d'eau, étant séparée par une membrane de l'eau pure, j'ai toujours vu le courant d'endosmose dirigé de l'eau vers la solution de nitrate de potasse, et cela aux températures comprises entre zéro et + 10 degrés, comme aux températures plus élevées. Cela prouve que l'endosmose est soumise à des lois tout à fait différentes de celles de la simple filtration capillaire. J'ajouterai que la solution d'acide tartrique (densité 1,105), ayant une *viscosité* presque double de

celle de l'eau, et passant cependant par endosmose dans ce dernier liquide, lorsqu'il en est séparé par une membrane animale et à la température de + 7 degrés centésimaux, cela s'ajoute aux faits exposés plus haut, et qui prouvent que l'endosmose ne dépend point généralement de la viscosité des liquides.

Les liquides acides sont, jusqu'ici, les seuls qui, séparés de l'eau par une membrane animale, aient offert le courant d'endosmose dirigé vers l'eau. Tous les acides, sans exception, offrent ce phénomène, qui, pour moi, a été long temps inaperçu, et cela, parce qu'il se confondait par ses apparences avec un autre phénomène, celui de *l'abolition de l'endosmose*. J'ai fait voir, en effet, dans un précédent ouvrage (1), que tous les liquides qui agissent chimiquement sur la membrane de l'endosmomètre, abolissent plus ou moins promptement l'endosmose, après l'avoir produite pendant quelque temps. L'acide sulfurique est spécialement doué de cette propriété, d'abolir promptement l'endosmose. Alors, l'acide placé dans l'endosmomètre, descend par l'effet de sa pesanteur, vers l'eau située au dessous, en filtrant mécaniquement au travers de la membrane qui sépare ces deux liquides. Si l'on renverse la position de ces derniers, en mettant l'eau dans l'endosmomètre et l'acide sulfurique en dessous, l'eau descend de même vers l'acide, en filtrant mécaniquement au travers de la membrane, devenue incapable de donner lieu à l'endos-

(1) *Nouvelles Recherches sur l'Endosmose et l'Exosmose*, etc., p. 25. Voyez aussi mon mémoire imprimé dans les *Annales de Chimie et de Physique*, t. XLIX, p. 415.

mose. J'avais conclu de cette observation, que l'acide sulfurique était *inactif* pour l'endosmose, c'est-à-dire, qu'il ne pouvait point produire ce phénomène. J'ai vu depuis qu'il le produit, comme tous les autres acides, dans deux directions opposées, mais toujours pendant un espace de temps assez court. Ainsi, par une température de + 10 degrés centésimaux, l'acide sulfurique, à la densité 1,093, étant séparé de l'eau par un morceau de vessie, le courant d'endosmose est dirigé de l'eau vers l'acide; mais ce phénomène dure peu. Bientôt l'endosmose est abolie; et si l'acide est placé en dessus, il descend vers l'eau, non par endosmose vers ce dernier liquide, mais simplement par filtration mécanique. Par cette même température de + 10 degrés, l'acide sulfurique, réduit à la densité 1,054, étant placé dans l'endosmomètre, dont le réservoir et une partie du tube sont plongés dans l'eau, le courant d'endosmose est dirigé de l'acide vers l'eau, en sorte que l'acide descend dans le tube de l'endosmomètre; mais cette descente est bien différente par sa cause, de celle qui a lieu lors de l'abolition de l'endosmose. Dans ce dernier cas, la descente s'arrête lorsque le niveau s'est établi entre l'acide intérieur et l'eau extérieure; au lieu que lorsque la descente de l'acide a lieu par endosmose vers l'eau, l'acide descend dans le tube de l'endosmomètre assez profondément au dessous du niveau de l'eau extérieure: c'est ce qui a lieu dans l'expérience dont il est ici question. Au bout d'un temps assez court, cette endosmose vers l'eau est abolie, et l'acide remonte lentement dans le tube de l'endosmomètre, jusqu'à ce qu'il ait atteint le niveau de l'eau extérieure. Nous voyons ainsi, qu'à la

température de + 10 degrés, l'acide sulfurique, dont la densité est 1,093, offre l'endosmose dirigée de l'eau vers l'acide; que sa densité étant 1,054, il offre l'endosmose dirigée de l'acide vers l'eau. Entre ces deux endosmoses opposées, il existe nécessairement un *terme moyen*, qui n'offre point du tout d'endosmose. Ce *terme moyen* se trouve dans la densité 1,07 de l'acide sulfurique, la température étant toujours à + 10 degrés. Alors, les deux liquides, que sépare la membrane animale de l'endosmomètre, marchent l'un vers l'autre avec égalité, au travers de cette membrane; en sorte que le liquide contenu dans l'endosmomètre reste pendant un certain temps à la même hauteur dans le tube de cet instrument; ensuite il se met à descendre par le fait de l'abolition de toute endosmose. Il m'a fallu faire ces expériences par une température peu élevée, pour distinguer ces divers phénomènes les uns des autres; car, lorsqu'il fait chaud, l'abolition de l'endosmose, par l'acide sulfurique, arrive si promptement, que c'est à peine si l'on peut observer les légers phénomènes d'endosmose qu'il produit d'abord.

L'acide sulfureux, à la densité 1,02, étant séparé de l'eau par une membrane animale, n'offre que la seule endosmose vers l'eau, et avec assez d'énergie. Au bout d'un temps assez court, il abolit l'endosmose, comme le fait l'acide sulfurique. J'ai obtenu ces résultats à la température de + 5 degrés et à celle de + 25 degrés centésimaux.

J'avais anciennement regardé l'acide hydrosulfurique comme étant *inactif*, par rapport à l'endosmose; je l'assimilais, sous ce point de vue, à l'acide sulfurique.

Le fait est qu'il est, comme lui, propre à produire l'endosmose. Celui que j'ai employé possède la densité 1,00628. Etant séparé de l'eau par un morceau de vessie, il offre constamment l'endosmose vers l'eau. Mes expériences ont été faites avec ce même résultat, depuis la température de + 4 degrés jusqu'à celle de + 25 degrés centésimaux. Son action, un peu prolongée, abolit aussi l'endosmose.

L'acide nitrique, à une densité un peu forte, offre l'endosmose vers l'acide, lorsqu'il est séparé de l'eau par une membrane animale. Ainsi, par une température de + 10 degrés centésimaux, cet acide, à la densité 1,12 ou à une densité plus forte, offre l'endosmose vers l'acide ; à la densité 1,08, et dans les mêmes circonstances, il offre l'endosmose vers l'eau ; à la densité 1,09, il offre le *terme moyen* entre les deux endosmoses opposées. Par des températures plus élevées, l'acide nitrique, séparé de l'eau par une membrane animale, abolit très promptement l'endosmose, surtout lorsque sa densité n'est pas très forte, en sorte qu'on ne peut presque plus observer les phénomènes éphémères d'endosmose qu'il produit.

L'acide hydrochlorique est le plus puissant de tous les acides minéraux, pour opérer la direction du courant d'endosmose de l'eau vers l'acide. Il faut affaiblir considérablement sa densité, pour qu'il présente, avec une membrane animale, la direction du courant d'endosmose de l'acide vers l'eau. Ainsi, par une température de + 22 degrés centésimaux, l'acide hydrochlorique doit être réduit, par l'adjonction de l'eau, à la densité 1,003, pour qu'il offre l'endosmose vers l'eau, lorsqu'il est

séparé de ce dernier liquide par une membrane animale. A une densité plus forte, il offre l'endosmose vers l'acide. Lorsque la température est abaissée au-dessous de + 22 degrés, le même acide acquiert la propriété d'opérer l'endosmose vers l'eau, en possédant une plus forte densité. Ainsi, j'ai expérimenté que par la température de + 10 degrés centésimaux, l'acide hydrochlorique, à la densité de 1,017, offrait le *terme moyen* qui sépare l'endosmose vers l'acide de l'endosmose vers l'eau. Par cette même température, l'acide hydrochlorique, à la densité de 1,02, offrait l'endosmose vers l'acide, et à la densité 1,015, il présentait l'endosmose vers l'eau. Or, par une température plus élevée, l'acide hydrochlorique, à la densité 1,015, présente l'endosmose vers l'acide. Ainsi, un abaissement de douze degrés centésimaux dans la température, fait que le *terme moyen* de densité de l'acide hydrochlorique, *terme moyen* qui sépare les deux endosmoses opposées, monte du voisinage de la densité 1,003 à la densité 1,017, c'est-à-dire, que la quantité d'acide ajoutée à l'eau est presque sextuplée.

Dans l'état actuel de nos connaissances, c'est, à coup sûr, un phénomène bien inexplicable, que celui du changement de direction du courant d'endosmose, suivant le degré de densité de l'acide et suivant le degré de la température. L'étrangeté de ce phénomène apparaîtra encore davantage, par l'observation qui va suivre. Jusqu'ici, c'est toujours par une membrane animale que j'ai séparé l'acide de l'eau; je sépare actuellement ces deux substances par une membrane végétale. Nous avons vu plus haut que l'acide oxalique, séparé de l'eau par

une membrane animale, offre toujours l'endosmose de l'acide vers l'eau, quelle que soit la densité de l'acide, quelle que soit la température. J'ai rempli d'une solution de cet acide, une gousse de baguenaudier (*colutea arborescens*). Cette gousse, ouverte seulement à l'un de ses bouts, et formant ainsi un petit sac, fut fixée, au moyen d'une ligature et par son ouverture, à un tube de verre. Ayant plongé cette gousse vésiculeuse, remplie d'acide, dans l'eau de pluie, l'endosmose se manifesta par l'ascension du liquide acide dans le tube de verre, c'est-à-dire, que le courant d'endosmose fut dirigé de l'eau vers l'acide. La partie inférieure de la tige du porreau (*allium porrum*), est enveloppée par les pétioles tubuleux et engainans des feuilles. En fendant sur l'un de leurs côtés ces tubes cylindriques, on obtient des membranes larges et suffisamment résistantes pour pouvoir être fixées au réservoir d'un endosmomètre, an moyen d'une ligature. Un réservoir d'endosmomètre, pourvu de cette membrane végétale, ayant été rempli d'une solution d'acide oxalique, et plongé ensuite dans de l'eau de pluie, l'acide s'éleva graduellement dans le tube de l'endosmomètre; en sorte que, dans cette expérience, le courant d'endosmose fut dirigé de l'eau vers l'acide, ce qui est l'inverse de ce qui a lieu, lorsque le réservoir de l'endosmomètre est fermé par une membrane animale. Les acides tartrique et citrique, employés à des densités inférieures à 1,05, et par une température de + 25 degrés centésimaux, offrent l'endosmose vers l'eau, avec une membrane animale: ils offrent, au contraire, l'endosmose vers l'acide, avec une membrane végétale. J'ai essayé, à cet égard, des

solutions d'acide tartrique, décroissant graduellement de densité, depuis 1,05 (11 parties d'acide tartrique cristallisé sur 100 parties de solution), jusqu'à la diminution de la densité à 1,0004 (1 partie d'acide cristallisé sur 1000 parties de solution), et toujours j'ai obtenu l'endosmose vers l'acide. Mon endosmomètre était fermé avec une membrane mince et diaphane d'*allium porrum*, et je ne me servais que d'eau de pluie recueillie avec soin. L'abaissement graduel de la température, depuis + 25 degrés jusqu'à près de zéro, n'a rien changé à ce résultat.

L'acide sulfurique, à la densité 1,0274, et par une température de + 4 degrés centésimaux, séparé de l'eau pure par une membrane végétale, m'a offert l'endosmose vers l'acide; séparé de l'eau par une membrane animale, il m'a offert l'endosmose vers l'eau.

L'acide hydrosulfurique, à la densité de 1,00628, qui, séparé de l'eau par une membrane animale, offre constamment l'endosmose vers l'eau, offre au contraire l'endosmose vers l'acide, lorsqu'il est séparé de l'eau par une membrane végétale. Je n'ai fait cette dernière expérience qu'à la température de + 5 degrés.

L'acide sulfureux, à la densité 1,02, étant séparé de l'eau par une membrane animale, offre, d'une manière énergique, l'endosmose vers l'eau, et cela, à toutes les températures au-dessus de zéro, jusqu'à + 25 degrés centésimaux. Je n'ai point fait d'expériences d'endosmose par des températures plus élevées. Lorsque l'acide sulfureux, à la densité 1,02, est séparé de l'eau par une membrane végétale, il n'offre ni l'endosmose vers l'acide, ni l'endosmose vers l'eau; il paraît alors soumis

aux simples lois de l'écoulement par filtration : il y a abolition de l'endosmose. J'ai voulu voir l'effet d'endosmose qu'il produirait avec un endosmomètre fermé par une lame d'argile cuite, et j'ai vu, non sans surprise, qu'il produisait très énergiquement l'endosmose vers l'eau. J'avais mis l'acide dans le réservoir de l'endosmomètre, et ce liquide s'élevait assez haut dans le tube de l'instrument que je plongeai dans l'eau jusqu'à l'endroit où l'acide s'élevait dans le tube. L'acide s'abaissa pendant quatre heures dans le tube de l'endosmomètre, et parvint, dans cet abaissement, jusqu'à près de 12 centimètres au dessous du niveau de l'eau extérieure ; ensuite il remonta lentement dans le tube jusqu'au niveau de l'eau, et il s'y arrêta. Ainsi, je vis que, d'abord, l'acide sulfureux avait descendu dans le tube au dessous du niveau de l'eau par *endosmose vers l'eau*, et qu'il avait remonté par simple filtration vers le niveau de l'eau. Il n'y avait plus alors aucune endosmose, ni vers l'eau, ni vers l'acide ; elle était abolie. L'acide sulfurique étendu d'eau, et pourvu ainsi de la densité 1,0549, se comporte comme l'acide sulfureux, lorsqu'il est séparé de l'eau par une lame d'argile cuite. Il présente d'abord l'endosmose vers l'eau ; mais au bout de quelques minutes, cette endosmose s'arrête, et n'est point remplacée par l'endosmose contraire : il n'y a plus alors que simple filtration par l'effet de la pesanteur, toute endosmose est abolie. L'acide hydrosulfurique se comporte exactement de même, étant séparé de l'eau par une lame d'argile cuite. Ce phénomène est d'autant plus singulier, qu'il n'est point général. Ainsi, l'acide oxalique présente l'edo smose vers l'acide, lorsque ce dernier est séparé

de l'eau par une lame d'argile cuite. J'ai observé ce phénomène depuis + 4 degrés jusqu'à + 25 degrés centésimaux, et avec les plus fortes densités que puissent acquérir les solutions de cet acide à ces diverses températures, comme avec de très faibles densités de ces solutions. L'acide tartrique offre de même l'endosmose vers l'acide, lorsqu'il est séparé de l'eau par une lame d'argile cuite. J'ai autrefois noté ce fait (1), qu'un peu d'acide sulfurique ou hydrosulfurique, ajouté à de l'eau gommée, fait que le courant d'endosmose cesse de se porter de l'eau vers l'eau gommée ; en sorte que ce dernier liquide, au lieu de monter dans le tube de l'endosmomètre, s'abaisse graduellement dans ce tube. J'avais attribué généralement ce phénomène à l'abolition de l'endosmose ; mais il est évident qu'il est dû, dans certains cas, à la direction du courant d'endosmose de l'acide vers l'eau. Ainsi, relativement à l'eau gommée acidifiée dont je viens de parler, placée au dessus de l'eau, dont elle était séparée par une membrane animale, elle s'abaissait dans le tube de l'endosmomètre, et s'écoulait vers l'eau sous-jacente, soit par abolition de l'endosmose, soit par le fait de l'existence de l'endosmose vers l'eau. L'expérience seule peut déterminer quelle est celle de ces deux causes qui fait descendre le liquide acide vers l'eau. Tous les acides, en les employant à la densité qui leur fait opérer l'endosmose vers l'eau, et en quantité suffisante, peuvent, par leur adjonction, vaincre la disposition que possédera un

(1) *Nouvelles Recherches sur l'Endosmose et l'Exosmose*, etc., pag. 8.

liquide quelconque à opérer l'endosmose opposée. Voici un exemple de ce phénomène. Le pouvoir d'endosmose de l'eau sucrée est des plus considérables, ainsi que je l'ai démontré ailleurs. L'eau qui tient en solution $\frac{1}{16}$ seulement de son poids de sucre, produit une endosmose rapide, dirigée de l'eau vers l'eau sucrée. Or, j'ai expérimenté, qu'en ajoutant à cette eau sucrée une quantité d'acide oxalique, égale en poids à celle du sucre qu'elle tient en solution, c'est-à-dire, $\frac{1}{16}$ de son poids, on intervertit le sens du courant d'endosmose, lequel ne marche plus alors de l'eau pure vers l'eau sucrée, mais bien de l'eau sucrée et acide vers l'eau pure ; en sorte que l'acide oxalique entraîne, pour ainsi dire, de force, l'eau sucrée à laquelle il est associé, dans la direction d'endosmose qui lui est propre. Ici, c'est le liquide dense, visqueux et peu ascendant dans les tubes capillaires, qui traverse la membrane animale avec plus de facilité et en plus grande quantité que ne le fait l'eau pure. Ceci s'ajoute aux preuves exposées plus haut, pour démontrer, de la manière la plus péremptoire, que le plus de facilité de perméation que manifeste l'un des deux liquides, lors de l'endosmose, ne provient point de ce qu'il est moins visqueux que le liquide qui lui est opposé. J'ai dissous dans seize parties d'eau deux parties de sucre et une partie d'acide oxalique. J'ai plongé dans cette nouvelle solution le réservoir d'un endosmomètre, fermé par un morceau de vessie et rempli d'eau pure : celle-ci n'a point varié d'élévation dans le tube de l'instrument, pendant deux heures que j'ai continué l'expérience. Ainsi, il n'y a point eu d'endosmose. Cependant, j'ai trouvé que l'eau contenue dans

l'endosmomètre, contenait beaucoup d'acide oxalique. Cela était également apercevable par l'emploi de l'eau de chaux et par la dégustation : ce dernier moyen y faisait également découvrir l'existence du sucre. Ainsi, le liquide acide et sucré, extérieur à l'endosmomètre, avait pénétré dans l'eau que contenait cet instrument. Si cette introduction n'avait pas augmenté le volume de l'eau, cela provient de ce que celle-ci avait perdu, par l'effet du contre-courant descendant, un volume égal à celui du liquide introduit dans l'endosmomètre par le courant ascendant. Ici, il n'y avait point d'*endosmose*, bien qu'il existât encore deux courans antagonistes, au travers de la membrane qui séparait les deux liquides. On ne doit point perdre de vue, en effet, que je ne donne le nom d'*endosmose* qu'à l'existence d'un *courant fort* opposé à un *contre-courant faible*, courans antagonistes, s'opérant simultanément au travers de la cloison qui sépare les deux liquides. Du moment que ces deux courans antagonistes deviennent égaux, il n'y a plus d'accumulation de liquide d'un côté, et dès lors, il n'y a plus là d'effort de dilatation ou d'impulsion ; en un mot, il n'y a plus d'*endosmose*.

Le sens opposé dans lequel s'opèrent l'*endosmose* vers l'eau, produite par les acides d'une densité déterminée, et l'*endosmose* opposée, produite par d'autres liquides, devait faire penser qu'en mettant un de ces derniers liquides dans un endosmomètre fermé par une membrane animale, laquelle serait baignée en dehors par une solution d'acide pourvu d'une densité convenable, on obtiendrait, de la part du liquide placé dans l'intérieur de l'endosmomètre, une ascension beaucoup plus rapide

que celle qui a lieu lorsque c'est l'eau pure qui est le liquide extérieur : c'est effectivement ce que l'expérience m'a fait voir. J'ai mis dans un endosmomètre, fermé par un morceau de vessie, une solution de cinq parties de sucre dans 24 parties d'eau. Ayant plongé le réservoir de l'endosmomètre dans l'eau, j'ai obtenu, dans l'espace d'une heure, une ascension du liquide intérieur, représentée par le nombre 9. Le réservoir du même endosmomètre, contenant la même eau sucrée, ayant été plongé dans une solution d'acide oxalique dont la densité était 1,014 (3,2 parties d'acide cristallisé sur 100 de solution), j'obtins, dans l'espace d'une heure, une ascension du liquide intérieur, représentée par le nombre 27. Ainsi, la substitution de la solution d'acide oxalique à l'eau pure, en dehors de l'endosmomètre, avait triplé l'introduction du liquide extérieur dans l'eau sucrée contenue dans l'endosmomètre : ou avait triplé l'endosmose. J'ai obtenu des résultats identiques avec les acides tartrique et citrique, employés aux densités qu'il faut qu'ils possèdent pour opérer l'endosmose vers l'eau. Il semblerait résulter de ces dernières expériences, que l'eau chargée d'une faible proportion de l'un des acides dont il est ici question, possède une *puissance de pénétration* plus grande que celle de l'eau pure, au travers des membranes animales. Mais une expérience directe, rapportée plus haut, prouve qu'il n'en est rien : c'est toujours l'eau pure qui, employée seule, a le plus de *puissance de pénétration* au travers des membranes animales. Si donc, dans les expériences que je viens d'exposer, l'eau chargée d'acide passe au travers de la membrane animale plus facilement et plus abondamment dans l'eau sucrée

que ne le fait l'eau pure ; cela provient évidemment de ce qu'il y a ici une double action physique, que je n'entreprendrai point d'expliquer ; savoir : 1° Une action réciproque des deux liquides hétérogènes, l'un sur l'autre, action qui modifie, qui intervertit même tout à fait la force de la puissance naturelle de pénétration propre à chacun de ces liquides, lorsqu'ils sont employés isolément. 2° Une action particulière de la membrane sur les deux liquides qui la pénètrent, action qui, dans la membrane animale, donne le *courant fort* ou le courant d'endosmose à l'acide pourvu d'une densité déterminée, et le *contre-courant faible* ou le contre-courant d'exosmose à l'eau pure. On n'hésitera point, je pense, à reconnaître l'existence de cette action propre à la membrane animale, en voyant qu'une membrane végétale produit, dans les mêmes circonstances, des effets d'endosmose diamétralement opposés. L'action particulière qu'exerce la membrane séparatrice dans la production de l'endosmose, se manifeste de même d'une manière éclatante dans l'expérience par laquelle j'ai fait voir plus haut que le courant d'endosmose est dirigé de l'eau vers l'alcool, lorsque ces deux liquides sont séparés par une membrane animale, et qu'au contraire, le courant d'endosmose est dirigé de l'alcool vers l'eau, lorsque ces deux liquides sont séparés par une cloison membraneuse de caoutchouc.

Procédé analytique pour les Minéraux que leur Agrégation rend très difficiles à attaquer, et Observations sur l'Oxide de Fer magnétique dans quelques Espèces minérales.

Par le docteur G. Abich.

Occupé à faire des recherches sur la fusibilité de quelques minéraux et combinaisons artificielles, je fus amené à faire l'observation jusque-là inconnue, que le carbonate de baryte (witherite) est capable de se fondre parfaitement à la chaleur blanche et d'être privé alors de tout son acide carbonique. Le carbonate de strontiane, traité dans les mêmes conditions, se comporte entièrement comme la chaux carbonatée, c'est-à-dire, il perd également son acide carbonique, mais il ne se fond pas.

En nous reportant à ce que nous venons de dire sur la fusibilité du carbonate de baryte, et en considérant la place importante qu'occupe l'oxide de barium au milieu de la série des métaux alcalins, on ne peut pas s'étonner de voir que *seul* il jouisse de ces deux qualités à la fois, qu'on trouve toujours séparées dans les carbonates des autres métaux alcalins, c'est-à-dire la fusibilité et la propriété de passer par la chaleur à l'état d'alcali par la perte de son acide.

L'existence de ces deux qualités dans le carbonate de baryte prend cependant une plus haute importance par l'application avantageuse qu'on peut en faire pour

l'analyse des minéraux, car j'ai trouvé que le carbonate de baryte en fusion est le meilleur moyen de décomposition qu'on puisse employer.

Sa force *caustique* est si grande qu'il n'y a pas un seul minéral indécomposable par les acides qui ne cède aussitôt à son influence dissolvante.

En employant le carbonate de baryte, on n'a pas besoin de réduire le corps qu'on veut décomposer en une poudre excessivement fine, et la *lévigation* même devient inutile, il suffit d'une poudre palpable; avantage qui fait épargner du temps et qui assure aussi l'exactitude de l'analyse.

On n'a qu'à mêler cette poudre avec 4 à 6 fois son poids de carbonate de baryte artificiel et exposer le mélange à une chaleur blanche très forte pendant 15 ou 20 minutes dans un creuset de platine. Il en résulte une masse parfaitement fondue, qui se dissout avec facilité dans l'acide hydrochlorique étendu.

C'est ainsi que j'ai obtenu très vite et sans la moindre difficulté, la décomposition complète des aluminates et des corindons, corps qui, même avec le meilleur dissolvant, la potasse pure, n'ont pu être décomposés jusqu'ici qu'avec la plus grande difficulté et d'une manière défectueuse. J'ai dissous également le cyanite, le staurolite, l'andalusite, le cimophane, les zircons et les feldspaths, pour me persuader que cette méthode peut être employée également pour tous les silicates. Sans vouloir entrer ici dans les détails d'une description minutieuse, je me borne seulement à citer quelques mesures de précaution qui sont nécessaires pour bien achever le procédé de fusion dont dépend le succès de toute l'analyse.

Pour être bien sûr du succès, il est nécessaire d'employer un fourneau à soufflet, dit forge suédoise, inventé par M. Sturm, et décrit dans le *Traité* des essais par la voie sèche de M. Berthier. C'est surtout ce fourneau qui permet de produire en peu de temps une température excessivement élevée et égale, ce qui est la première condition pour réussir.

On renferme le creuset de platine, rempli du mélange et bien fermé, dans un creuset de Hesse, d'une grandeur proportionnée. On couvre ce dernier avec un couvercle bien adapté, de même composition que le creuset, et on lute à l'aide d'une pâte d'argile crue et pure. On choisit un support convenable, dont la hauteur soit telle que la partie inférieure du creuset se trouve exactement placée au foyer du fourneau.

On remplit celui-ci lentement avec du charbon de bois incandescent, jusqu'au couvercle du creuset, entretenant un courant d'air très faible. Après que le creuset est devenu rouge, on remplit le fourneau jusqu'au bord de morceaux de coke, de la grosseur d'un pouce, et on fait agir fortement le soufflet, en remplaçant successivement le coke consommé, de sorte que le creuset reste toujours couvert d'une couche de trois ou quatre pouces de coke. Une quantité de ce combustible qui remplirait à peu près deux fois la cavité du fourneau, suffit pour arriver au bout de 15 à 20 minutes, au point où le creuset de Hesse commence à s'amollir. On acquiert bientôt l'expérience nécessaire pour bien fixer ce moment. Arrivé à ce terme, on n'ajoute plus de coke, mais on fait entrer le courant d'air le plus fort possible jusqu'à ce que la moitié du creuset soit devenue visible.

Alors le creuset doit être tiré immédiatement du fourneau pour qu'il ne s'attache pas au support, et placé dans un bain de sable où il se refroidit lentement. Si on a bien réussi, on trouve le couvercle soudé hermétiquement sur le creuset, et après avoir cassé toute l'enveloppe par un léger coup de marteau, on retire le creuset de platine aussi pur et dans le même état qu'on l'a mis, et le mélange qu'il renferme doit être entièrement fondu. Il arrive quelquefois qu'en traitant les corps très difficiles à être décomposés, on obtient une masse en partie fondue et en partie seulement agglutinée, surtout lorsqu'on n'a employé que quatre parties de carbonate de baryte; dans ce cas, il vaut mieux répéter la fonte pour être bien sûr que la décomposition soit parfaite. La quantité la plus convenable qu'on puisse employer du corps à analyser est un gramme et demi, de sorte que le poids du mélange entier peut monter de 8 à 11 grammes.

Pour piler les minéraux, après les voir broyés en grains assez petits, je me suis servi avec beaucoup de succès d'un mortier d'acier, dont les tailleurs de diamans font usage, et qui est décrit également dans l'ouvrage de M. Berthier. Cet instrument offre l'avantage de piler les matières pesées sans qu'il y ait de perte. A l'aide de l'acide hydrochlorique très délayé dans l'eau, on enlève les traces de fer qui reste mélangé dans la poudre, laquelle peut être fondue immédiatement, sans jamais avoir besoin de la lévigation.

La simplicité et la promptitude de cette méthode de décomposition, et la facilité qu'elle offre à trouver, par une seule analyse, les parties différentes qui entrent dans un minéral de la composition la plus

compliquée sont, selon mon opinion, des avantages qu'aucun des autres procédés proposés jusqu'ici pour ce genre de recherches n'est capable de donner.

Je n'aurais pas parlé de mon procédé, s'il n'avait été éprouvé par les chimistes d'Allemagne distingués, et si M. Berzélius ne l'avait répété et constaté lui-même.

Après avoir indiqué la méthode de décomposition dont je me suis servi, je passe maintenant à l'exposition de quelques résultats que j'ai obtenus par l'analyse des aluminates.

La découverte de l'isomorphie avait fait connaître que:

1° L'*alumine*, le *peroxide de fer*, le *sesquioxide de manganèse*, le *protoxide de chrome* d'une part; et 2° le *protoxide de fer*, l'*oxide de zinc* et la *magnésie* de l'autre, appartiennent à deux séries de corps isomorphes, qui peuvent se substituer l'un à l'autre dans les différens individus d'un même genre, sans que la cristallisation devienne irrégulière, ou la formule de composition soit altérée. En même temps les recherches de MM. Gay-Lussac et Berzélius démontrèrent que l'oxide magnétique de fer, cristallisé en octaèdre, doit être regardé comme un composé de deux oxides de fer, dans lequel la quantité de l'oxigène du protoxide est à celle du peroxide dans le rapport de 1 à 3.

D'après ces découvertes, on avait tout droit de supposer que tous les minéraux cristallisés en octaèdre régulier qui, par leurs parties constituantes, appartenaient aux deux séries des corps isomorphes mentionnées ci-dessus, doivent suivre la loi de composition, et qu'en conséquence la formule du fer magnétique peut

servir de type pour celles du *spinelle*, du *pleonaste*, de l'*automolithe*, du *chromate de fer* et de la *franklinite*.

Les analyses existantes de ces corps, examinées sous ce point de vue, se montrèrent trop imparfaites pour qu'il ne devînt pas nécessaire de les répéter.

Après avoir trouvé enfin, par des recherches long-temps continuées, une méthode de décomposition qui levât toutes les difficultés pour ces analyses, je pus espérer des résultats plus exacts, et je fus assez heureux pour vérifier en effet, par quatorze analyses, ce que toutes les analogies permettaient de prévoir.

J'ai trouvé ainsi que dans tous les minéraux en question, la somme de l'oxigène des corps qui représentent les bases, est à celle qui représente les acides dans le rapport exact de 1 à 3.

Pour plus de clarté, j'ai exposé dans un tableau les résultats que j'ai obtenus.

Les minéraux différens y sont rangés dans un ordre tel que le spinelle et le fer magnétique, comme les corps dans lesquels le type de la composition de toute la série est exprimé de la manière la plus simple, se trouvent aux deux extrémités, tandis que le chromate de fer et la franklinite, dont la composition est la plus compliquée, se trouvent au milieu de la série.

Pendant le cours de ces analyses, j'ai eu surtout à combattre la difficulté de séparer complétement l'alumine de la magnésie, en raison de la forte affinité chimique que ces deux terres ont l'une pour l'autre. Pour connaître les limites de cette affinité et pour voir

s'il serait possible de produire peut-être par la voie humide une combinaison artificielle de ces deux terres, analogue à la composition du spinelle, j'ai fait les expériences suivantes.

J'ai fait la dissolution de quantités d'alun et de sulfate de magnésie, telles que l'oxigène de la magnésie se trouvât à celui de l'alumine dans le rapport de 1 à 3 ; et, après avoir versé dans le mélange une quantité suffisante de sel ammoniac, pour maintenir la magnésie dissoute, j'ai précipité l'alumine par l'ammoniaque. Néanmoins presque toute la quantité de la magnésie était entraînée avec l'alumine, dont elle ne pouvait être séparée que très imparfaitement par la potasse caustique.

En précipitant un mélange semblable, avec la seule exception que la quantité de la magnésie y était une fois plus grande, la moitié de cette dernière restait dissoute dans la liqueur, tandis que le reste se combinait avec l'alumine dans la proportion indiquée.

Ce précipité séché et exposé à une très forte chaleur, dans un creuset de platine, acquiert une si forte densité de structure, qu'il est extrêmement difficile de le dissoudre dans les acides.

Curieux de savoir si cette loi de l'affinité chimique produirait des effets analogues entre le protoxide et le peroxide de fer, et s'il serait possible d'obtenir peut-être du fer magnétique par une combinaison artificielle, j'ai fait des épreuves semblables. J'ai mêlé une dissolution d'alun, composée de sulfate de peroxide de fer et de sulfate d'ammoniaque, avec une solution de protosulfate de fer, dans des proportions telles que l'oxigène du pro-

toxide et celui du peroxide contenu dans la liqueur, étaient exactement entre eux dans la proportion de 1 à 3.

Au moment où le mélange s'effectue, la liqueur prend une couleur rouge-jaunâtre, et l'ammoniaque donne un précipité brun très foncé, qui a exactement les mêmes caractères que celui produit par l'ammoniaque dans une dissolution hydrochlorique de fer magnétique cristallisé naturel.

Le précipité ne s'altère nullement au contact de l'air, et il est si magnétique même sous l'eau, qu'on pourrait l'en extraire entièrement avec le barreau aimanté, si l'adhésion de l'eau ne s'y opposait pas.

J'ai séparé et séché ces précipités avec précaution, et j'ai rempli de petits tubes de verre avec des quantités déterminées de cette poudre, puis j'ai soudé à l'aide du chalumeau, les deux extrémités de ces tubes. Ensuite j'ai préparé des tubes semblables remplis de quantités égales d'oxide magnétique naturel réduit en poudre, pour les comparer aux précédens, et j'ai trouvé à l'aide d'une aiguille aimantée très sensible, suspendue au dessus d'un disque gradué de verre, que le fer magnétique obtenu par la voie humide est doué de la même force magnétique que le fer magnétique naturel cristallisé en octaèdre. Exposée à une haute température, à l'accès de l'air, la poudre artificielle se change en peroxide, et perd immédiatement sa force magnétique.

Il était donc évident que l'affinité chimique entre le protoxide et le peroxide de fer avait agi ici d'une manière entièrement analogue à celle qu'on observe lorsque l'alumine se précipite avec la magnésie, pour former une combinaison de la même composition, comme le spinelle.

Pour reconnaître aussi dans ces expériences les limites possibles de cette affinité, j'ai employé un mélange, dans lequel l'oxigène du protoxide et du peroxide se trouvaient dans le rapport de 2 : 3.

J'ai obtenu un précipité d'une couleur semblable ; mais, laissé au contact de l'air, il se couvrit peu à peu d'une pellicule d'oxide hydraté rouge, preuve qu'il s'y trouvait encore entremêlée une certaine quantité de protoxide de fer dans son état naturel.

Le précipité était magnétique sous l'eau, comme le précédent, mais séché et soumis à l'épreuve de l'aiguille aimantée, il présentait une intensité beaucoup plus faible que le précédent.

En préparant des mélanges de manière que l'oxigène du protoxide et du peroxide s'y trouvent dans le rapport de 1 : 4, de 1 : 5 ou de 1 : 6, on obtient des précipités qui ne s'altèrent nullement au contact de l'air, qui sont magnétiques sous l'eau ; mais dont la force magnétique diminue à mesure que la quantité du peroxide s'accroît dans le mélange.

Les faits que je viens d'exposer peuvent donc être regardés comme des preuves synthétiques qui confirment d'une manière suffisante les résultats donnés par l'analyse, et ils autorisent à en tirer les conclusions suivantes :

1° La propriété magnétique du fer magnétique, quelle que soit la manière dont il se produit, est le pur effet d'une combinaison chimique, elle dépend uniquement de la proportion fixe de 1 : 3, entre la quantité de l'oxigène du protoxide et celle du peroxide ;

2° La présence d'une petite quantité de fer magnétique, dans un corps quelconque, lui communique la pro-

priété d'agir sur l'aiguille aimantée, soit que cette quantité de fer magnétique y entre comme principe accidentel par voie de mélange, soit qu'elle y entre comme principe essentiel et par voie de combinaison.

Ce sont ces deux suppositions qui peuvent donner une explication suffisante pour toutes les anomalies qu'on observe relativement à la propriété magnétique et à la loi de la composition chimique dans un grand nombre de corps, soit artificiels, soit naturels.

Les anomalies qu'offrent, par exemple, les formules de composition des battitures de fer, s'évanouissent en réfléchissant que ces battitures ne sont rien autre chose que des mélanges accidentels de protoxide de fer et d'une certaine quantité de la combinaison fixe de peroxide et de protoxide. Ces mélanges, variables selon les circonstances qui favorisent plus ou moins l'oxidation, sont analogues à ceux qu'on obtient en chauffant à l'accès de l'air l'oxide hydraté de fer entremêlé d'une substance carbonifère, à l'exception seule que le fer magnétique obtenu dans ce dernier cas est le résultat d'une désoxidation, tandis que dans le premier cas, il se forme par oxidation.

Quant aux anomalies qu'offrent les minéraux, à l'égard de la propriété magnétique, elles sont encore beaucoup plus frappantes; mais je crois qu'il n'y a pas un seul cas qui ne puisse trouver sa complète solution dans les suppositions que nous venons d'établir.

Ce sont surtout les minéraux qui s'attachent par l'isomorphie à la famille des aluminates, qui sont les plus remarquables sous ce rapport. Leur formule de composition donne une preuve incontestable que la propriété

magnétique tient toujours à une certaine quantité d'oxide magnétique de fer. Il resterait seulement la question de savoir si cette quantité variable doit être regardée dans ce corps comme principe de mélange ou comme principe de combinaison chimique. La formule permet les deux suppositions.

Comme l'exemple le plus frappant que je connaisse, je cite seulement la franklinite, qui offre dans toutes ses propriétés physiques une très grande analogie avec le fer magnétique.

L'analyse démontre que ce minéral est composé de 68 pour 100 d'oxide magnétique de fer, de 18 pour 100 de sesqui-oxide de manganèse et de 10 pour 100 d'oxide de zinc. Abstraction faite de l'oxide magnétique de fer, on trouve pour les deux autres élémens, la même formule de composition. Avec autant de raison, on doit regarder la variété magnétique du chromate de fer comme composée de spinelle, de chromate de fer et de fer magnétique; et une variété magnétique du spinelle noir, comme un mélange de pleonaste et de fer magnétique.

Sans vouloir entrer davantage dans ces réflexions, je me borne à citer encore le fer oligiste et le fer titané. Car il est assez remarquable, que c'est justement la variété cristallisée, pseudomorphique du fer oligiste, en octaèdres réguliers, qui est la plus fortement attirable à l'aimant, de sorte qu'on devrait croire que l'influence seule d'une petite quantité de fer magnétique, entremêlée au peroxide, a produit cette pseudomorphose.

En admettant l'isomorphie entre l'oxide titanique et le peroxide de fer, on a tout droit de croire que la propriété magnétique de quelques variétés du fer titané dérive de la même cause.

ÉLÉMENS ISOMORPHES.	SPINELLE BLEU.		SPINELLE ROUGE.		PLEONASTE (OURAL).		PLEONASTE (MORCONI).		PLEONASTE (VÉSUVE).		PLEONASTE (SILÉSIE).	
Poids des élémens.	Centièm.	Oxigène.	Centièm.	Oxigène.	Centièm.	Oxigène.	Centièm.	Oxigène.	Centièm.	Oxigène.	Centièm.	Oxigène.
Silice	2,25	1,12	2,02	1,02	2,5	1,25	1,23	0,61	2,38	1,19	1,79	0,90
Alumine	68,94	32,20	69,01	32,23	65,27	30,28	66,89	31,28	67,46	31,59	59,66	27,36
Protoxide de chrôme	»	»	1,10	0,32	»	»	»	»	»	»	0,73	0,21
Magnésie	25,72	9,95	26,21	10,14	17,58	6,70	23,61	9,14	25,94	10,0	17,7	6,91
Protoxide de fer	3,49	0,17	0,71	0,16	13,97	3,18	8,07	1,83	5,16	1,15	19,29	4,39
Protoxide de manganèse	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.
Somme	100,40	42,78	99,05	43,90	99,32	41,31	99,80	42,86	100,84	42,93	99,16	40,27
Proportion de l'oxigène.	10,72 : 32,20 :: 1 : 3		10,30 : 32,55 :: 1 : 3		9,88 : 30,28 :: 1 : 3		10,97 : 31,28 :: 1 : 3		11,15 : 31,59 :: 1 : 3		11,30 : 28,07 :: 1 : 3	

ÉLÉMENS ISOMORPHES.	AUTOMOLITHE.		AUTOMOLITHE.		CHROMATE DE FER.		CHROMATE DE FER.		FRANKLINITE.		FER MAGNÉTIQUE.	
Poids des élémens.	Centièm.	Oxigène.	Centièm.	Oxigène.	Centièm.	Oxigène.	Centièm.	Oxigène.	Centièm.	Oxigène.	Centièm.	Oxigène.
Silice	3,84	1,93	1,22	0,61	0,83	0,41	»	»	0,40	026	traces.	traces.
Alumine	55,14	25,72	51,09	26,66	13,85	6,46	11,85	5,43	0,73	0,30	traces.	traces.
Protoxide de chrôme	»	»	»	»	54,91	16,36	60,04	17,94	Peroxide magnét. 68,88		»	»
Magnésie	5,25	2,00	2,22	0,85	9,69	3,24	7,45	2,88	Peroxide de fer. 47,52	14,56	Protoxide de fer. 69,0	21,15
Protoxide de fer	5,85	1,33	4,55	1,39	18,97	4,31	20,13	4,58	Protoxide de fer. 21,54	4,86	Protoxide de fer.	
Oxide de zinc	30,62	5,93	34,80	6,81	»	»	»	»	10,81	2,14	31,0	7,05
Protoxide de manganèse	traces.	traces.	»	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	18,12	5,83	»	»

Sur un Essai de Traitement du Cuivre gris de Sainte-Marie-aux-Mines par Coupellation directe, exécuté en 1832 *dans les usines de Poullaouen;*

Par M. P. Berthier.

M. Junker, directeur des mines de Poullaouen, ayant eu à sa disposition une quantité assez considérable du minerai de cuivre gris argentifère, de Sainte-Marie, à l'état de schlich, a profité de cette circonstance pour essayer de soumettre en grand ce minerai à la coupellation directe, afin de voir s'il y aurait de l'avantage à suivre ce mode de traitement. Comme ces essais ont eu un plein succès, il importe d'en conserver le souvenir, et de donner connaissance des résultats à toutes les personnes qui prennent intérêt aux progrès de la métallurgie. C'est ce qu'il me sera facile de faire, grâce à la complaisance de M. Junker, qui, en me transmettant le procès-verbal de l'opération, a bien voulu y joindre une collection complète de tous les produits recueillis d'heure en heure. On verra que l'essai et l'examen chimique des plus importans de ces produits, ont mis en parfaite évidence l'effet des différentes réactions qui se manifestent dans le travail métallurgique.

Le minerai de Sainte-Marie (Haut-Rhin) est un cuivre gris arsenical et un peu antimonial, qui renferme jusqu'à un centième d'argent; mais à cause de cette ri-

chesse même, on ne pousse pas le lavage des schlichs jusqu'à son dernier terme, en sorte qu'il y reste toujours une assez grande quantité de gangue, et que par suite leur teneur en argent est beaucoup moindre que celle du minerai trié. Pour l'essai métallurgique de Poullaouen, on en a employé de plusieurs sortes, dont la richesse variait de 0,0053 à 0,0073. On peut admettre que le mélange contenait 0,0064 d'argent, 0,26 de cuivre au plus, et 0,22 de gangue au moins. La gangue se compose de quartz, mêlé de matières argileuses, et d'environ 0,09 de son poids de sulfate de baryte.

Après différens tâtonnemens, on s'est décidé à conduire l'opération comme il suit : La coupelle ayant été battue d'après la méthode ordinaire, mais avec plus de soin, on l'a chargée de 10,867 kil. de plomb d'œuvre en saumons. Le vent lancé sur le métal en fusion, était amené par une buse, dont le diamètre extrême était de $0^m,029$, et il faisait monter l'eau du manomètre de $0^m,8$ à $0^m,9$. Après avoir enlevé 300 kil. d'*abzugs*, on a fait couler environ 1,000 kil. de litharge marchande; et alors, ayant arrêté le vent, on a répandu 1,045 kil. de minerai cuivreux sur le bain, le plus également qu'il a été possible, à l'aide d'une grande cuiller en fer, qui avait été façonnée pour cet usage. Il y a eu d'abord une décrépitation assez vive, qui a duré quelques minutes. Il s'est dégagé d'abondantes vapeurs arsenicales, dont l'odeur s'est fait sentir principalement du côté de la tuyère. La matière s'est fondue en se boursouflant considérablement, et il s'est produit une scorie noirâtre, très bulleuse, légère, semblable à un abstrich (n° 1), au milieu de laquelle on voyait çà et là de petits

amas de matte liquide, semblable à des taches d'huile. Cette matte étant argentifère, on l'a triée avec soin, et on l'a rejetée sur le bain.

A cette époque, on a rendu le vent, en le dirigeant vers la partie antérieure du fourneau, et on a rouvert la voie des litharges. Il s'est écoulé des scories (n° 2) assez semblables aux précédentes, et mêlées de beaucoup de matte, que l'on en a séparée. Au bout de huit heures, la matte a cessé de se montrer, et les scories (n° 4) ont pris une teinte beaucoup plus claire. Après la dixième heure, les scories (n°s 6 et 7) sont devenues beaucoup plus plombeuses. Enfin, quatorze heures après l'introduction du minerai, la période de la *scorification* a été terminée, on a retiré les dernières scories (n° 10), et la coupellation, proprement dite, a commencé. Elle a duré 22 heures, et il en est résulté des litharges cuivreuses, les unes d'un jaune sale et les autres rouges, que l'on a séparées des premières par le triage. Le refroidissement de la coupelle et l'enlèvement du gâteau d'argent, ont exigé une heure; et comme il avait fallu :

1 heure pour battre la coupelle,
1 heure pour l'arrangement des barres de plomb,
1 heure pour placer le chapiteau,
9 heures pour faire fondre le plomb,
1 heure pour enlever les abzugs,
2 heures pour faire écouler les premières litharges,
2 heures pour faire écouler 1,000 kil. de litharge marchande,

L'opération a eu une durée totale de 56 heures.

Les coupellations ordinaires de plomb pur, ne durant,

terme moyen, que 48 heures, on voit qu'il a fall 8 heures pour scorifier les 1,045 kil. de minerai d cuivre.

Le travail a, d'ailleurs, marché très régulièrement sans accident, et n'a présenté aucune difficulté. Seulement, il a été nécessaire de chauffer beaucoup plu fortement le fourneau pour effectuer la scorification qu'on ne le fait pour coupeller le plomb d'œuvre, et cause de cela, il a fallu employer du bois de corde pou combustible, au lieu de fagots dont on fait usage ordinairement; mais d'un autre côté à la fin de la scorification, la température s'est trouvée tellement élevée, q l'on a pu continuer le travail pendant un assez lon temps, sans qu'il fût nécessaire de mettre du combu tible dans la chauffe.

La consommation totale a été de 1,400 fagots et u corde de bois.

Les produits de l'opération ont été :

300 kil. d'abzugs.

810 kil. de litharge marchande.

980 kil. de scories silicatées.

1,250 kil. de scories sulfatées.

5,685 kil. de litharges à revivifier.

525 kil. de litharges, contenant 0,0002 d'argent.

1,800 kil. de fonds de coupelle.

15 kil. 500 d'argent en gâteau, qui se sont réduits à 15 kil. 075 au raffinage.

Et enfin, 2 kil. 85 de grenailles d'argent, disséminées dans la coupelle.

Si l'on prenait pour teneur en plomb de ces différens produits, celle que l'on détermine au moyen d'un essai

par la voie sèche, ainsi que cela se pratique à Poullaouen, on trouverait que l'opération aurait fait éprouver une perte totale de 1,800 kil. de ce métal, c'est-à-dire, de plus de 16 pour 100; mais ce calcul serait tout-à-fait inexact, parce que les essais par la voie sèche indiquent toujours, pour les matières plombeuses, une richesse très notablement inférieure à ce qu'elle est réellement. La perte en plomb ne peut pas être considérable, et elle se réduirait certainement à très peu de chose, si l'on prenait toutes les précautions nécessaires pour recueillir les matières métalliques qui sont entraînées, par volatilisation ou autrement, avec les produits gazeux de la combustion.

L'essai du minerai, du plomb d'œuvre et de tous les produits de la scorification pour argent, a d'ailleurs prouvé que l'on n'avait pas éprouvé la plus légère perte sur ce métal.

L'analyse des principaux produits de l'opération a donné les résultats suivans :

Scories.

	N° 1.	N° 2.	N° 3.	N° 4.	N° 6.
Silice	0,200	0,140	0,140	0,090	0,062
Protoxide de fer	0,060	0,055	0,010	0,060	0,022
Oxide de zinc	»	0,015	0,010	0,024	»
Chaux	0,014	0,020	0,015	0,010	»
Baryte	»	0,007	0,007	0,008	»
Oxide de cuivre	0,026	0,030	0,020	0,016	0,030
Oxide d'antimoine	0,050	0,010	0,060	0,015	»
Acide arsénieux		0,050	0,040	0,015	0,100
Sulfate de plomb	0,040	»	»	»	0,040
Oxide de plomb	0,610	0,673	0,698	0,762	0,746
	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

	N° 7.	N° 8.	N° 9.	N° 10.
Silice.	0,040	0,015	0,012	»
Protoxide de fer. . . .	0,030	0,025	»	0,004
Oxide de cuivre	0,030	0,020	0,040	0,024
Oxide d'antimoine. . .	0,020	0,005	0,005	0,030
Acide arsénieux. . . .			0,010	
Sulfate de plomb. . . .	0,150	0,180	0,148	0,145
Oxide de plomb	0,730	0,755	0,785	0,797
	1,000	1,000	1,000	1,000

(N° 1). Premières scories. Elles sont très brillantes, noires, opaques, très magnétiques, et ressemblent à des scories de forge. Leur poussière est grise. L'acide muriatique les attaque complétement; l'acide acétique leur enlève seulement 0,23 d'oxide de plomb, sans faire gelée. Fondues avec 2 p. de flux noir et 0,5 de borax, elles donnent 0,59 de plomb aigre, qui ne laisse qu'une trace d'argent à la coupellation.

(N° 2). Secondes scories. Compactes, sans bulles, à cassure inégale ou conchoïde luisante, mais peu éclatante, d'un noir tirant sur le gris olivâtre, très magnétiques.

(N° 3). Troisièmes scories. Compactes, à cassure lisse ou grenue, d'un gris foncé olivâtre, opaques. Elles donnent à l'essai 0,595 de plomb cuivreux, peu malléable et qui laisse à la coupellation 0,00005 d'argent.

(N° 4). Quatrièmes scories. Elles ressemblent aux précédentes. L'acide acétique leur enlève 0,29 d'oxide de plomb, mêlé d'un peu d'oxide de fer et d'oxide de zinc. Ces scories adhéraient à de la matte qui en a été séparée exactement.

(N° 6). Sixièmes scories. Compactes et d'un gris brun, à cassure inégale ou grenue, presque matte. L'acide acétique leur enlève 0,45 d'oxide de plomb, mêlé d'un peu d'oxide de fer.

(N° 7). Septièmes scories. Compactes, à cassure inégale luisante, présentant quelques indices de lamelles, d'un brun chocolat clair, non magnétiques. L'acide acétique leur enlève 0,66 d'oxide de plomb. Elles donnent à l'essai 0,755 de plomb cuivreux, qui ne laisse à la coupellation qu'une trace d'argent inappréciable.

(N° 8). Huitièmes scories. Compactes, à cassure inégale grenue, présentant des indices de lamelles, et même quelques cristaux dans les cavités, d'un gris pâle non olivâtre.

(N° 9). Neuvièmes scories. Compactes, çà et là bulleuses, à cassure inégale grenue et à structure écailleuse comme la litharge, d'un rouge de brique pâle. L'acide acétique leur enlève 0,74 d'oxide de plomb, et le résidu est coloré en rouge par du protoxide de cuivre.

(N° 10). Dixièmes et dernières scories. Semblables aux précédentes, mais d'un rouge plus pâle et çà et là taché de verdâtre. Elles se rapprochent plus d'une véritable litharge que d'une scorie. L'acide acétique leur enlève 0,785 d'oxide de plomb pur. Elles donnent à l'essai 0,85 de plomb cuivreux, qui ne contient qu'une trace d'argent.

Les mattes qui se produisent en même temps que les premières scories, et qui accompagnent principalement les n°s 4 et 5, sont compactes, à cassure lamelleuse, d'un gris foncé et peu éclatantes. Elles contiennent:

Sulfure de plomb....	0,49	2 at.
Sulfure de cuivre....	0,51	3
Arsenic.....	trace.	
	1,00	

Quand on les traite par l'acide muriatique concentré et bouillant, tout le plomb se dissout, ainsi que plus de la moitié du cuivre, et il reste 0,20 de sulfure de cuivre, contenant seulement une trace d'arsenic. Fondue avec 2 p. de flux noir et 1 p. de carbonate de soude, elle donne 0,54 de plomb cuivreux, dont on extrait 0,0023 d'argent par la coupellation. On peut la coupeller directement avec 3 p. de plomb; mais alors, il y a perte, puisque l'on n'en retire que 0,0018 d'argent: cette perte provient de ce que la coupelle se fendille toujours sur les bords.

LITHARGES.

	N° 11.	N° 12.	N° 14.	N° 18.	N° 39.
Silice et sulfate de plomb	0,080	0,015	0,014	0,004	»
Protoxide de cuivre. . .	0,030	0,045	0,041	0,028	0,035
Oxide d'antimoine . . .	trace.	trace.	trace.	»	»
Oxide de plomb.	0,890	0,940	0,945	0,968	0,965
	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

(N° 11). Premières litharges jaunes, d'un jaune sale mélangé de rouge, et çà et là tachées de brun verdâtre. Elles donnent à l'essai 0,85 de plomb, qui ne contient qu'une trace d'argent.

(N° 12). Secondes litharges jaunes.

(N° 14). Quatrièmes litharges jaunes. Elles donnent à l'essai 0,883 de plomb.

(N° 18). Huitièmes litharges jaunes. Elles donnent à l'essai 0,90 de plomb, qui ne contient qu'une trace d'argent.

(N° 39). Premières litharges rouges, qui se produisent en même temps que les litharges jaunes (n° 12). Elles sont considérées comme litharges marchandes.

Le cuivre se trouve presque en totalité à l'état de protoxide dans les litharges jaunes. Aussi, quand on traite ces litharges par l'acide acétique, ne se dissout-il qu'une très petite quantité de ce métal, qui, sans doute, y est aussi à l'état de deutoxide. Le résidu est couleur de safran : il peut également se dissoudre dans l'acide acétique, mais seulement à la faveur d'une longue ébullition, et probablement parce qu'il se change peu à peu en deutoxide, en absorbant l'oxigène de l'air. Dans les litharges rouges, le cuivre est partie à l'état de protoxide et partie à l'état de deutoxide. Ainsi, par exemple, la litharge n° 39 contient 0,013 de deutoxide et 0,022 de protoxide.

M. Junker a eu le soin de prendre des échantillons de plomb dans le bain métallique, d'heure en heure, pendant tout le cours de la coupellation proprement dite. L'analyse de ces échantillons nous donne le moyen de calculer la proportion des matières oxidées et non oxidées, aux époques les plus importantes du travail. Voici la composition de quelques uns de ces plombs d'œuvre.

Plombs d'oeuvre.

	N° 27.	N° 29.	N° 31.	N° 33.	N° 37.
Cuivre.	0,0220	0,0150	0,0140	0,0140	0,0045
Arsenic	trace.	trace.	trace.	trace.	trace.
Soufre.	trace.	trace.	trace.	trace.	trace.
Argent.	0,0032	0,0035	0,0045	0,0067	0,0357
	0,0252	0,0185	0,0185	0,0207	0,0402

(N° 27). Première prise d'essai, faite immédiatement à la fin de la scorification, et au moment de la production des premières litharges (n° 11). On y a trouvé une trace très notable d'arsenic.

(N° 29). Prise d'essai, faite 4 heures après la première.

(N° 31). Prise d'essai, faite 8 heures après la première.

(N° 33). Prise d'essai, faite 12 heures après la première.

(N° 37). Prise d'essai, faite 20 heures après la première et 3 heures avant l'éclair.

On peut maintenant se rendre aisément compte de tous les phénomènes qui ont eu lieu dans l'expérience métallurgique, exécutée à Poullaouen. A la première impression de la chaleur, le minerai de Sainte-Marie a exhalé d'épaisses vapeurs arsenicales. On sait, en effet, que lorsqu'on chauffe ce minerai en vase clos, il s'en dégage du sulfure d'arsenic, en proportion d'autant plus grande qu'on le chauffe plus fortement. Par suite du dégagement de ces vapeurs, il s'est boursoufflé, et il

a bouillonné en se fondant; mais la matière s'est grillée en même temps qu'elle s'est ramollie et fondue, et il est résulté de ce grillage des oxides métalliques, qui se sont combinés avec la silice pour former les scories, et des vapeurs d'acide arsenieux et d'acide sulfureux, qui se sont dissipées par la cheminée. Chacun des métaux contenus dans le mélange, a immédiatement produit de l'oxide; mais relativement à leur masse, les plus oxidables en ont produit beaucoup plus que les autres. Aussi, le fer, le zinc et l'antimoine se trouvent-ils en totalité dans les scories, sans qu'il y en ait trace dans les litharges.

Lorsque l'on grille des sulfures multiples qui renferment du sulfure de plomb, on remarque qu'en général il se produit, dès le commencement, une grande quantité de sulfate de plomb. Cependant, on ne trouve pas trace de ce sel dans les scories siliceuses, si ce n'est pourtant dans les premières, et cela probablement parce que n'ayant pas été complétement fondues, elles ne sont pas absolument homogènes. Cette absence du sulfate de plomb est due à la présence de la silice qui en empêche la production, ou qui décompose à la chaleur rouge, avec dégagement d'acide sulfureux, celui qui aurait pu se former à une température moins élevée. Aussi voit-on que le sulfate de plomb commence à se montrer, quand la silice est sur le point de s'épuiser, et que les premières litharges, dites scories plombeuses, en contiennent une très forte proportion. Cette faculté de la silice, d'empêcher la formation de l'acide sulfurique et de donner lieu à un abondant dégagement de soufre, à l'état d'acide sulfureux, dans les grillages, a déjà été

observée ; mais on en a ici un nouvel exemple très remarquable. En effet, les 1,045 kil. de minerai contenaient environ 230 kil. de soufre ; et si l'on calcule ce qui reste de ce combustible dans les scories à l'état d'acide sulfurique, on en trouve tout au plus 19 kil. : il s'en est donc dissipé au moins les onze douzièmes dans l'opération ; tandis que si l'on eût traité une galène pure par le même procédé, il ne s'en serait dégagé que le tiers, tout au plus. A la vérité, dans le traitement du cuivre gris, il se volatilise une certaine quantité de sulfure d'arsenic, par le simple effet de l'échauffement ; mais relativement à la masse totale, cette quantité n'est pas considérable. La gangue quartzeuse, qui restait dans le schlich de Sainte-Marie que l'on a traité à Poullaouen, loin d'être nuisible au succès de l'opération, lui a donc été, au contraire, très favorable ; et si l'on adoptait ce mode de traitement, il est même probable que l'on trouverait de l'avantage à pousser le lavage des minerais encore moins loin. Peut-être, aussi, afin qu'il y ait toujours du quartz sur le bain métallique, pendant toute la durée de la scorification proprement dite, vaudrait-il mieux introduire le schlich par portions, à des intervalles réglés, que de l'y porter tout à la fois au commencement du travail, comme on l'a fait.

On a vu que les scories silicatées, qui se forment dans la première période de l'opération, sont toutes plus ou moins mélangées de petits amas d'une matte plombo-cuivreuse très fusible ; cette matte provient uniquement de la réaction qu'exerce le plomb d'œuvre sur le minerai, au moment où l'on jette celui-ci sur le bain métallique fortement échauffé. Dans cette réaction, comme

le plomb est en grand excès, la portion des sulfures extro-négatifs (sulfure d'arsenic et sulfure d'antimoine) qui ne se volatilise pas ou qui n'est pas détruite par le grillage, est décomposée complétement, de telle sorte qu'il en résulte du sulfure, de l'arseniure et de l'antimoine de plomb; le sulfure, par la grande affinité qu'il a pour le sulfure de cuivre, se combine avec ce dernier pour constituer la matte, tandis que l'arseniure et l'antimoniure se dissolvent ou se répandent uniformément dans le plomb. Effectivement, il est évident qu'il y a une époque de la scorification où celui-ci doit renfermer une grande proportion d'arsenic, puisque les dernières scories silicatées (n° 6) en contiennent 0,10, et que l'on en trouve encore une trace notable dans le plomb n° 27, pris au moment de la production des premières litharges; mais malheureusement on n'a pas pu constater ce fait d'une manière directe, parce que l'on a omis de faire des prises d'essai dans le bain métallique au commencement et pendant la durée de la scorification proprement dite. Pour obvier à cette omission, et pour lever tous les doutes à ce sujet, j'ai fait en petit l'expérience suivante :

10 gr. de schlich de Sainte-Marie, bien desséché, ont été mêlés avec 25 gr. de plomb de chasse extrêmement menu, et exposés à une forte chaleur blanche dans un creuset couvert; puis, après le refroidissement, on a retiré la matière du creuset, on l'a concassée et on l'a fait fondre une seconde fois de la même manière, afin que la réaction entre les diverses parties puisse s'opérer complétement. Le culot métallique s'est aisément détaché du creuset; il était recouvert d'une petite quantité de

scories vitreuses brunes qu'on a pu enlever assez exactement, et après cela il a pesé 29 gr.; il se composait d'une matte lamelleuse, cassante, semblable à de la galène, qui pesait 11gr,5, et de plomb aigre, un peu bulleux, à cassure grenue, d'un gris noir, dont le poids a été trouvé de 17gr,5. On a analysé séparément chacun de ces produits; la matte a donné :

Sulfure de cuivre.....	2gr,75
Sulfure de plomb.....	7 ,75
Oxide de fer et de zinc..	0 ,25
Silice et alumine.....	0 ,75
	11 ,50

La silice, l'alumine et les oxides proviennent d'un mélange de scories; il n'y avait ni antimoine ni arsenic. Le plomb a donné :

Arsenic.....	0gr,55
Antimoine....	0 ,25
Cuivre.....	0 ,48
	1 ,28

Et en outre un peu de soufre, dont la quantité devait s'élever tout au plus à 0gr,10. Ces résultats montrent que les réactions ont réellement lieu comme on l'avait supposé. Quant au cuivre, on ne peut pas savoir d'une manière certaine à quel état il se trouve dans le plomb; il y est probablement pour la plus grande partie sous forme de sulfure et simplement disséminé, à moins qu'à raison de sa masse le plomb ne décompose une petite partie du sulfure de cuivre.

Dans une autre expérience semblable, on a soumis à la coupellation le plomb et la matte séparément, et l'on

a trouvé que celle-ci contenait un peu plus du tiers de l'argent du minerai, et que les deux autres tiers passaient dans le plomb.

Lorsque les scories appauvries en silice deviennent par cela même plus liquides, la matte s'en sépare aisément et elle se rassemble sur le bain où elle éprouve un grillage qui produit les scories sulfatées.

D'après la teneur en argent du plomb d'œuvre et du minerai employés dans l'opération, ainsi que des différentes prises d'essai qui ont été faites, on peut calculer d'une manière suffisamment approximative la proportion de plomb qui restait dans le bain métallique aux différentes époques du travail. Les saumons mis sur la coupelle et pesant ensemble 10867ᵏ, tenaient, terme moyen, 0,0012 d'argent. Après l'enlèvement des abzugs et des premières litharges, le plomb du bain était à 0,00135 de fin; il avait par conséquent dû se réduire à environ 9,500ᵏ. C'est alors que l'on a introduit dans le fourneau les 1045ᵏ de minerai; il y avait donc à cette époque au total 10,545ᵏ de matières contenant 19ᵏ,728 d'argent. A la fin de la scorification, le plomb (n° 27) était à 0,0032 de fin, son poids devait s'élever par conséquent à peu près à 6,165ᵏ; comme il contenait en même temps 0,022 de cuivre, ou au total 135ᵏ,6, c'est-à-dire 0,13 du poids du minerai, il s'ensuit que la moitié environ de ce métal a dû être oxidée pendant la scorification.

Le plomb (n° 29) qui restait 4 heures après la prise d'essai (n° 27), contenant 0,035 d'argent, devait être réduit à 5,600ᵏ. Le plomb (n° 31) qui restait 8 heures après la prise d'essai (n° 27), ayant une teneur de 0,0045, devait être réduit à 4,370. La richesse du plomb (n° 33)

qui restait 12 heures après la prise d'essai (n° 27), étant de 0,0067, il devait s'être réduit à 3,000^{k}. Enfin, le plomb qui restait 20 heures après la prise d'essai (n° 27), ne devait plus peser que 540^{k}, puisqu'il contenait 0,0357 d'argent; il retenait encore 0,0045 de cuivre ou 2^{k},43, ce qui équivaut à la centième partie de ce qu'en renfermait le minerai. En 20 heures il a passé 5,625^{k} de plomb à la coupellation, ou environ 280^{k} par heure. La proportion du cuivre a diminué successivement, et les litharges en ont entraîné des proportions successivement moindres aussi. Enfin, la scorification des 1045^{k} de minerai a fait disparaître 3,300$_{k}$ de plomb, ou 3 parties pour 1 partie de minerai, et le tiers du plomb total employé; il suit de là que si l'on ne craignait pas de trop enrichir l'œuvre, ou si on n'avait à sa disposition que du plomb pauvre, quatre parties de ce métal suffiraient pour traiter le minerai de Sainte-Marie par la méthode de Poullaouen. C'est pendant la scorification proprement dite, que la matière de la coupelle absorbe le plus d'oxide, et qu'il se volatilise le plus de plomb, parce que l'on est obligé d'élever beaucoup la température, afin de liquéfier les scories, et parce que le soufre et l'arsenic qui s'exhalent du minerai entraînent en se sublimant une grande quantité de plomb à l'état de combinaison. Malheureusement il n'y avait pas d'échantillon de la matière sublimée dans la collection envoyée à l'École des Mines; il aurait été fort intéressant de connaître exactement la nature de ce produit.

Les scories silicatées provenant de l'opération qui vient d'être décrite, n'ont pas été refondues isolément, non plus que les scories sulfatées; les unes et les autres

ont dû être passées au fourneau à manches avec différens résidus cuivreux qui sont au nombre des produits de l'établissement; mais on a réduit la totalité des litharges en les chauffant au four à reverbère avec un mélange de charbon, tout comme cela se fait pour les litharges ordinaires. Les 5685^{k} de litharges cuivreuses ont passé en 24 heures et ont produit 4295^{k} de plomb et 990^{k} de crasses, ou 0,75 de plomb et 0,174 de crasses, et la consommation en combustible a été de 3 $\frac{1}{4}$ cordes de bois. Dans le même espace de temps on réduit 9,400^{k} de litharges ordinaires, qui produisent 8,000^{k} de plomb et 820^{k} de crasses, ou 0,85 de plomb et 0,087 de crasses, et la consommation en combustible est alors de 4 cordes de bois. Le plomb qui coule au commencement de l'opération est presque pur, mais peu à peu il en traîne du cuivre, et la seconde moitié contient au moins un centième de ce métal. Les crasses sont en petits morceaux scoriformes, un peu micacées et d'un noir grisâtre; deux échantillons différens ont été trouvés composés de :

	(N° 48.)	(N° 51.)
Silice	0,090	0,090
Protoxide de fer	0,045	0,080
Oxide de zinc	0,025	0,035
Oxide de cuivre	0,045	0,055
Oxide d'antimoine	trace	trace
Oxide de plomb	0,715	0,635
Chaux	0,040	0,060
Magnésie	0,010	0,010
Arsenic	trace	trace
Soufre	»	0,015
Charbon mélangé	0,030	0,020
	1,000	1,000

Les dernières scories fondues avec 2 parties de flux noir et ½ partie de borax, ont donné 0,565 de plomb cuivreux, qui a laissé une trace d'argent par la coupellation. Les 9,900^{k} de crasses devaient, d'après ces analyses, contenir environ 50^{k} de cuivre, et comme les litharges devaient en renfermer au moins 120^{k}, le plomb a dû en entraîner plus de 70^{k}.

On a essayé aussi à Poullaouen de scorifier le minerai de Sainte-Marie sur un bain de plomb, en le mêlant préalablement avec un poids de litharge égal au sien. Les phénomènes ont été les mêmes, seulement on n'a pas aperçu de matte dans les scories, probablement parce que celles-ci, très chargées d'oxide de plomb, étaient plus fluides que celles qui se produisent quand on traite le minerai sans mélange. L'addition de la litharge aurait l'avantage d'accélérer un peu la marche de l'opération, mais comme cet avantage ne compense pas l'inconvénient d'introduire dans les coupelles des matières plombeuses, pauvres en argent, on a en définitive préféré traiter le minerai sans mélange.

Si l'on voulait employer, pour traiter le minerai de cuivre, un agent plombeux oxidant, aucune matière ne serait plus propre à servir à cet usage que les scories sulfatées qui sont un des produits du traitement du minerai, et on trouverait en même temps dans cet emploi un moyen simple de désulfater ces scories. J'ai fait quelques essais en petit avec les scories dont l'analyse est rapportée sous le (n° 8), et qui renferment 0,18 de sulfate de plomb. Voici quels en ont été les résultats : 10 gr. du schlich cuivreux employé à Poullaouen, chauffés graduellement avec 10 gr. de la litharge (n° 8),

se sont fondus en bouillonnant, mais sans se boursouffler, et ont donné une scorie compacte, sans bulles, vitreuse, d'un noir luisant et opaque, et un culot métallique pesant 10^{gr},5, mou, mais cassant, gris, lamellaire et tout-à-fait semblable à la matte de Poullaouen; et ce culot ayant été fondu avec 100 gr. de litharge, il en est résulté 23 gr. de plomb cuivreux, qui par coupellation a laissé 0^{gr},076 d'argent. Si l'on déduit de ce poids celui de l'argent contenu dans la litharge, il reste à très peu près la proportion de ce métal que le minerai donne à l'essai. L'on s'est assuré d'ailleurs qu'il ne restait pas d'argent dans la scorie en en fondant 10 gr. avec 20 gr. de flux noir et 5 gr. de borax, et en coupellant le culot de plomb qui en est résulté : ce culot était très aigre et pesait 19,2; il a bien passé à la coupelle avec addition de 10 gr. de plomb d'orfèvre, mais il n'a laissé qu'une trace d'argent impondérable. En augmentant la proportion de la litharge, on a une proportion un peu moindre de matte, mais cette matte ne contient pas à beaucoup près tout l'argent que renferme le minerai, d'où il suit qu'une portion considérable de ce métal est amenée à l'état d'oxide par l'acide sulfurique, et reste à cet état en combinaison dans les scories. Ainsi, en ajoutant au minerai de cuivre de Sainte-Marie à peu près un poids égal au sien de scories sulfatées, on accélérerait beaucoup sa scorification, c'est-à-dire sa transformation en scories silicatées et en matte plombo-cuivreuse, et sans courir le risque de perdre la plus petite trace d'argent dans les scories.

Par le procédé de scorification tel qu'il a été pratiqué à Poullaouen, on sépare bien la totalité de l'argent con-

tenu dans le minérai; mais le cuivre n'est obtenu que combiné avec une grande quantité de matière plombeuse tout comme dans le procédé de la liquation. C'est en général un inconvénient; néanmoins partout où, comme à Poullaouen, on pourra vendre la litharge pour servir à la fabrication de la céruse, par la méthode de Clichy, comme l'extraction du cuivre s'opérera presque sans frais par la voie humide, le mélange des matières plombeuses ne serait plus un inconvénient, et l'emploi du procédé serait très avantageux.

J'ai proposé il y a déjà long-temps (*Ann. des Mines*, tome II, page 121) pour le minerai de Sainte-Marie, un mode nouveau de traitement qui consiste à le faire digérer à chaud dans l'acide sulfurique, après l'avoir grillé. Si l'on adoptait ce mode, on extrairait la plus grande partie du cuivre à l'état de sulfate, et il se pourrait qu'on se trouvât embarrassé de ce sel, et qu'il fallût absolument le décomposer pour en extraire le cuivre métallique. Il y aurait plusieurs moyens d'opérer cette décomposition; mais comme le sulfure et le sulfate de cuivre se décomposent réciproquement avec une grande facilité, j'ai pensé que la même réaction s'exercerait entre ce sel et le minerai de Sainte-Marie, et qu'il pourrait résulter de cette réaction une désulfuration complète de ce minerai, en même temps qu'on effectuerait la réduction du sulfate. L'expérience ayant confirmé cette prévision, j'ai cherché par tâtonnement dans quelle proportion il conviendrait de mêler les deux matières pour arriver à séparer la totalité de l'argent et la plus grande partie du cuivre du minerai, et j'ai trouvé qu'en employant 1,9 de sulfate de cuivre cristallisé en poudre, ou 1,3 de sulfate de

cuivre anhydre pour une partie du schlich traité à Poullaouen on obtient 0,65 de cuivre rouge bien ductile qui, coupellé avec quatorze fois son poids de plomb, laisse 0,0063 d'argent pur, ce qui est, à très peu près, la proportion qu'en contient le minerai. La scorie qui recouvre le cuivre est bien fondue, compacte et d'un noir métalloïde : 10 gr. de cette scorie réduits par le flux noir donnent un culot métallique, d'un rouge pâle, cassant, semblable au speiss, qui pèse 1gr,6 et qui [illegible] bien à la coupellation avec dix fois son poids de plomb, mais qui ne laisse qu'une trace insignifiante d'argent. D'après la quantité de cuivre que donne le mélange de sulfate et de minerai, on voit que celui-ci en produit environ 0,14, et qu'il en reste par conséquent à peu près 0,12 dans les scories. Si l'on fondait ces scories au fourneau à manche on en retirerait du cuivre antimonial et qu'il faudrait soumettre au raffinage, mais qu'il ne serait pas nécessaire de coupeller, puisqu'il ne renfermerait qu'une trace d'argent. Quant au cuivre argentifère qui serait le principal produit de ce mode de traitement, le meilleur usage que l'on en pourrait faire serait de s'en servir pour en faire avec l'argent des alliages propres à être employés dans les arts.

En traitant la litharge cuivreuse par l'acide acétique, la plus grande partie du cuivre resterait non dissoute à l'état de protoxide, mêlé avec quelques matières terreuses et avec une petite quantité de sulfate de plomb, et après l'avoir réduit, on le purifierait par le raffinage. Quant au deutoxide de cuivre, il se dissoudrait avec l'oxide de plomb; mais on sait qu'il suffirait de plonger des lames de plomb dans la liqueur pour en précipiter la totalité du cuivre.

Pour extraire le cuivre des scories sulfatées, il conviendrait de griller ces scories réduites en poudre dans un four à réverbère, avant de les traiter par l'acide acétique; Par ce moyen, le protoxide de cuivre amené à l'état de deutoxide se dissoudrait dans l'acide et serait ainsi séparé du sulfate de plomb qui resterait dans le résidu.

Si l'on mélangeait le schlich de Sainte-Marie avec une proportion de sulfate moindre que celle qui a été indiquée plus haut, on n'obtiendrait qu'une matte cuivreuse, mais dans laquelle se trouverait tout l'argent; ou à la fois du cuivre et de la matte. Si au contraire on dépassait cette proportion, on aurait d'autant moins de cuivre que l'on emploierait plus de sulfate, et les scories ne se fondant que difficilement pourraient retenir des grenailles métalliques.

Note sur la Réflexion de la Chaleur rayonnante;

Par M. Melloni.

(Lue à l'Académie des Sciences, le 2 novembre 1835.)

On sait, par les recherches de Leslie et de Rumford, que les rayons calorifiques se réfléchissent plus ou moins abondamment sur les corps selon la nature et le poli des surfaces; mais quel est dans chaque cas particulier le rapport de la quantité de chaleur réfléchie à la quantité incidente? Les résultats que j'ai obtenus sur la transmission immédiate de la chaleur rayonnante à travers plusieurs substances solides et liquides permettent de résoudre cette question avec beaucoup d'exactitude.

Lorsque les rayons calorifiques arrivent perpendiculai-

rement à la surface antérieure d'une plaque diathermane à faces parallèles, ils y subissent une certaine réflexion, pénètrent ensuite dans l'intérieur, s'y absorbent en partie, parviennent à la seconde surface, s'y réfléchissent encore, et ressortent enfin dans l'air en poursuivant leur direction primitive. Or, il y a certains cas où l'absorption intérieure est nulle, et où, par conséquent, la différence entre la quantité de chaleur incidente et la quantité transmise se trouve précisément égale à la valeur des réflexions produites sur les deux surfaces de la lame. Le sel gemme est la substance qui présente ce fait dans sa plus grande simplicité. On sait que des lames bien pures et bien polies de cette substance transmettent 0,923 de la chaleur incidente, et cela quelle que soit leur épaisseur et la nature des rayons calorifiques, ou les modifications que ces rayons peuvent avoir préalablement subies dans leur passage à travers d'autres lames.

Pour fixer les idées, considérons deux plaques de sel gemme, la première d'un millimètre, et la seconde de dix. D'après ce que nous venons de dire, la transmission de la plaque épaisse sera égale à la transmission de la plaque mince; et si nous divisons par la pensée la première de ces plaques en dix couches, ayant chacune un millimètre d'épaisseur, la force absorbante des neuf couches d'un millimètre postérieures à la première n'aura aucune valeur appréciable. Donc, si les rayons éprouvent une absorption quelconque, ce ne peut être que pendant leur passage à travers la première couche. Supposons pour un moment que cela ait lieu. Dans cette hypothèse, les molécules qui composent la première couche d'un millimètre d'épaisseur retiendront tout ce qui n'est pas complétement transmissible par le sel gemme, et la

quantité de haleur perdue dans le trajet par l'une ou l'autre lame, c'est-à-dire 1 — 0,923 ou 0,077, ne sera que la somme des rayons absorbés ou retenus et des rayons réfléchis aux deux surfaces. Cela posé, que l'on reçoive la chaleur rayonnante de la source sur une des deux plaques, la plus mince, par exemple, et qu'on transmette ensuite les rayons calorifiques émergens par l'autre. L'absorption ou *épuration* supposée aura lieu dans la première, et il ne parviendra plus sur la seconde que des rayons entièrement transmissibles par la substance qui la compose, sauf la quantité perdue dans les deux réflexions; de manière que la perte subie par ces rayons dans la traversée de la seconde plaque devra être *nécessairement moindre* que 0,077. Mais l'expérience montre que dans ce trajet il y a encore 0,923 exactement de chaleur transmise, et 0,077 de chaleur perdue; donc aucune absorption n'a eu réellement lieu dans la première traversée, et la quantité 0,077 exprime uniquement la perte produite par la réflexion du rayonnement calorifique à la première et à la seconde surface de chaque lame.

Comme la nature de la source rayonnante n'influe pas sur la transmission du sel gemme, il est évident que tous les rayons calorifiques éprouvent la même perte de 0,077 par l'ensemble des deux réflexions, à l'entrée et à la sortie de chaque lame de sel gemme. On en peut dire autant des différens rayons lancés par la même source, car la perte 0,077 est encore constante pour les chaleurs émergentes de toutes sortes d'écrans exposés à l'action d'un rayonnement calorifique quelconque.

Veut-on savoir maintenant les valeurs propres de chacune des deux réflexions? On y parviendra avec la plus grande facilité. En effet, appelons R la réflexion pour

l'unité de chaleur incidente, 1—R sera la quantité qui pénétrera dans l'intérieur de la lame, et R (1—R) la réflexion que celle-ci éprouvera sur la surface postérieure; car l'absorption du sel étant nulle, toute la quantité 1—R arrive à la seconde surface et s'y réflechit dans le rapport de R : 1. Or la somme des deux réflexions ajoutée à la quantité transmise 0,923, doit reproduire la quantité de chaleur incidente que nous supposons égale à l'unité. On aura donc l'équation :

$$R + R\,(1 - R) + 0{,}923 = 1 \quad (1),$$

d'où l'on tire :

$$R = 1 \pm \sqrt{0{,}923} = 1 \pm 0{,}9607.$$

Le premier signe du radical conduisant à un résultat absurde, dans le cas qui nous occupe, doit être rejeté : la réflexion à la surface antérieure de la lame sera donc $1 - 0{,}9607 = 0{,}0393$ sur l'unité incidente; et tel sera aussi le rapport de la seconde réflexion relativement à la quantité de chaleur qui parvient à la surface postérieure.

(1) La chaleur réfléchie à la seconde surface retombe évidemment sur la première et y subit dans l'intérieur de la lame une troisième réflexion qui en renvoie une portion sur la seconde surface : celle-ci se réfléchit encore partiellement vers la première, et ainsi de suite. Or il est facile de voir que dans le cas où la lame est perpendiculaire à la direction du rayonnement, il y a toujours une portion de chaleur qui sort de la lame et se réunit au faisceau transmis, après avoir éprouvé 3, 5, 7, etc., réflexions. Quoique ces portions ajoutées aient une très faible valeur, comme elles sont en nombre infini, on pourrait croire que leur somme constitue une portion sensible de l'effet calorifique indiqué par le thermo-multiplicateur, qui se trouve placé dans la direction des rayons, et alors on objecterait avec raison que l'équation $R + R\,(1 - R) + 0{,}923 = 1$ ne serait plus exacte, car elle résulte de la supposition que le nombre 0,923 représente uniquement la valeur de la transmission directe. Heureusement une expérience très

du sel gemme ; mais si on voulait avoir la valeur absolue de cette dernière reflexion, on l'obtiendrait en substituant 0,0393 au lieu de R dans l'expression R (1 — R), ou plus simplement, en prenant la différence entre les nombres 0,077 et 0,0393, ce qui donne dans l'un et l'autre cas 0,0377.

Maintenant il s'agit de voir si les quantités de chaleur réfléchies par les autres substances transparentes sont égales ou différentes de celles qui ont lieu sur les surfaces du sel gemme. Pour résoudre cette question, il suffit d'observer qu'une lame épaisse de verre, de cristal de roche, ou d'autre substance diaphane, donne une transmission calorifique sensiblement égale à une autre lame de même nature qui en diffère peu par l'épaisseur. Si on prend, par exemple, une plaque de verre de huit millimètres, et une autre de huit millimètres et demi, et qu'on les expose séparément au rayonnement de la lampe Locatelli, on ne trouvera pas de différence sensible entre les deux quantités de chaleur transmise. De cette expérience, on déduit évidemment que la couche d'un demi-millimètre qui forme la différence d'é-

simple, rapportée plus bas, suffit pour décider la question négativement. En effet, que l'on donne à la lentille de sel gemme une inclinaison de 25 à 30° sur les rayons incidens : les portions de chaleur qui subissent les réflexions impaires 3, 5, 7, etc., ne sortiront plus de la lame en se mêlant au faisceau calorifique directement transmis, mais elles seront rejetées latéralement : si elles exercent une action appréciable sur le thermo-multiplicateur, on devra donc s'en apercevoir par une diminution d'effet ; or le galvanomètre donne toujours la même déviation, et pour la lame perpendiculaire et pour la lame oblique ; donc les réflexions multiples n'ont aucune influence sensible sur la mesure de la transmission, qui est exactement représentée par le nombre 0,923.

paisseur des deux plaques n'exerce aucune absorption appréciable sur les rayons calorifiques qui ont déjà traversé huit millimètres de la même substance. Détachons donc cette petite couche de la plaque la plus épaisse, et exposons-la ainsi séparée aux rayons émergens de la plaque de huit millimètres : elle en réfléchira une partie, et transmettra *tout* le reste ; la quantité perdue exprimera donc *l'effet unique* des deux réflexions. Or, en faisant l'expérience avec soin, on retrouve, à très peu de chose près, le nombre 0,923 pour la quantité de chaleur transmise (1), ce qui donne encore 0,077 pour la quantité perdue ; et cela non seulement dans le verre, mais aussi dans le cristal de roche, l'alun, la chaux fluatée, la topaze, la baryte sulfatée, etc. : de manière qu'une lame mince bien pure et bien polie de ces différentes substances, placée derrière une lame épaisse de même nature, transmet toujours 0,923 et perd 0,077.

Ces mêmes nombres ce reproduisent encore généralement quand on place la lame mince derrière une plaque épaisse de nature différente, pourvu que celle-ci soit moins perméable aux rayons directs de la source. Ainsi une lame mince de cristal de roche transmet 0,923 du rayonnement qui sort du verre épais, et une lame mince

(1) Ces petites variations, qui n'atteignent pas les centièmes, doivent-elles être attribuées à une différence de poli dans les surfaces des lames ou à une différence d'énergie dans les pouvoirs réflecteurs ? La question semble fort difficile à résoudre par l'expérience. Cependant si on s'en rapporte à l'analogie complète qui existe entre ces phénomènes et ceux qui se passent dans la réflexion de la lumière, il est très probable que les légères différences observées dépendent en partie des indices de réfraction des diverses substances dont les lames sont composées.

de verre transmet la même proportion de la chaleur émergente de l'eau ou de l'alun ; celle-ci est même tellement *épurée* que tout en sortant d'une couche assez mince, elle peut encore traverser des épaisseurs considérables de verre ou de cristal de roche, sans y subir aucune absorption ; de manière que des lames de sept à huit millimètres de verre ou de cristal de roche, exposées aux rayons émergens d'une couche d'eau ou d'alun de un ou deux millimètres d'épaisseur, transmettent 0,923 tout aussi bien que les lames d'un demi-millimètre.

Concluons de tout cela que la chaleur rayonnante subit une réflexion d'environ quatre centièmes de la quantité incidente en tombant perpendiculairement sur la surface des substances diathermanes. Ce point établi, on entrevoit de suite la méthode qu'il faut suivre pour déterminer la quantité de rayons calorifiques réfléchis par les corps athermanes. On observe d'abord l'effet de la transmission calorifique à travers une lame de sel gemme lorsque le rayonnement, parti d'une source constante, est perpendiculaire à ses faces : on incline ensuite la lame sur les rayons incidens. Aucune diminution dans la quantité de chaleur transmise ne se manifeste d'une manière sensible, tant que l'inclinaison ne surpasse pas 25 ou 30° autour de la normale. La réflexion des rayons perpendiculaires est donc sensiblement égale à celle qu'éprouvent les rayons formant une angle de 60 à 65°, avec le plan réflecteur. Cela posé, que l'on fasse tomber sur la surface bien polie d'une très grosse plaque de verre ou de cristal de roche un faisceau de chaleur rayonnante sous l'incidence de 60 à 65°, et qu'on reçoive le faisceau réfléchi dans l'intérieur du tube qui enveloppe la pile du thermomultiplicateur. Après avoir noté la

orce calorifique indiquée par le galvanomètre, que l'on épète la même expérience sur la surface polie du corps thermane, sans rien changer dans les positions respectives des diverses parties de l'appareil, on aura ainsi ne seconde force calorifique différente de la première. a réflexion cherchée du corps athermane sera évidemnent égale au nombre 0,0393 qui représente la valeur e la réflexion sur le cristal de roche multiplié par le apport des deux forces observées.

Voici les moyennes de plusieurs comparaisons entre es quantités de chaleur réfléchies par le cristal de roche t le cuivre jaune.

Réflexion du ristal de roche.	Réflexion du cuivre jaune.	Rapports des deux réflexions.	Produit des deux nombres. 0,0393 et 11,3
3,15	35,63	11,3	0,4441

En diminuant l'angle d'incidence que les rayons calorifiques forment avec la surface du cristal de roche, on btient un accroissement de réflexion, surtout dans les etites incidences; mais cet effet est presque insensible ur la surface métallique; car en passant de 80 à 20°, n'ai pu constater avec la plaque de laiton qu'une différence de 4 à 5 centièmes. La concentration de la chaeur rayonnante par l'action de miroirs métalliques l'une forme quelconque sera donc toujours de beaucoup nférieure à celle qui est produite, à sections égales, par es lentilles de sel gemme. Ainsi, par exemple, les miroirs coniques de cuivre jaune poli que l'on applique à une des faces de la pile du thermomultiplicateur ne onneront jamais que de $\frac{444}{923}$ ou la moitié environ de effet d'une lentille de sel gemme ayant le même diamètre que l'ouverture de ces cônes.

Lettre à M. Arago sur quelques Communications faites par M. Hudson et M. Powell à la dernière réunion de l'Association Britannique pour le Progrès des Sciences tenue à Dublin en août 1835.

Monsieur,

J'ai l'honneur de vous transmettre la copie d'une note que je viens d'adresser aux Rédacteurs du *Magasin philosophique* de Londres et d'Édimbourg en réponse à quelques unes des communications faites par MM. Hudson et Powell à la dernière réunion de l'*Association Britannique pour le Progrès des Sciences*. Les discussions soulevées par ces ingénieux physiciens étant relatives aux propriétés fondamentales du calorique rayonnant, je crois qu'il est indispensable de nous bien entendre avant tout sur les points de départ, afin de ne pas remettre sans cesse en question des faits qui me semblent parfaitement établis par l'expérience. L'importance de l'objet me servira donc d'excuse à la demande que j'ose vous faire de vouloir bien insérer ma note dans l'une des prochaines livraisons de votre excellent journal.

On a nié pendant long-temps la transmission immédiate du calorique rayonnant des sources terrestres par les substances transparentes solides et liquides, et on s'est obstiné à ne voir dans les expériences de ce genre qu'un effet de la chaleur absorbée par le corps soumis au rayonnement calorifique. Aussi dès les premières recherches que j'ai entreprises sur la transmission immé-

diate de la chaleur, j'ai cherché à rendre mes observations tout-à-fait indépendantes de l'échauffement propre des lames diaphanes soumises à l'expérience, et j'y suis parvenu par un artifice fort simple qui consiste à diminuer d'abord, autant que possible, l'échauffement de la lame en la plaçant à une assez grande distance de la source, et à rendre ensuite son action *totalement insensible* sur le thermoscope par un éloignement convenable de cet instrument à la lame elle-même. Mais pour opérer dans ces circonstances il faut évidemment se servir d'un thermoscope extrêmement délicat, comme les thermo-multiplicateurs d'une bonne construction, autrement les faibles rayons de chaleur directe ou transmise qui parviennent à la distance où se trouve fixé l'instrument, ne produiraient aucun effet appréciable. Au reste, lorsqu'on veut faire des expériences de transmission calorifique, on peut toujours s'assurer si la condition ci-dessus énoncée est exactement remplie. J'ai donné pour cela quatre preuves différentes. Voici celle qui est décrite dans le rapport sur la chaleur rayonnante fait par M. Biot à l'Académie des Sciences (1) : on verra bientôt pourquoi je la choisis de préférence aux autres.

Supposons la source, le corps et le thermomultiplicateur dans les positions convenables. La plaque de substance diathermane sera alors appliquée contre l'ouverture centrale de l'écran métallique : elle transmettra immédiatement une certaine quantité de chaleur rayonnante, qui pénétrera dans l'enveloppe cylindrique de la

(1) Ce rapport se trouve imprimé dans le quatorzième volume de la dernière série des mémoires de l'Académie.

pile placée à distance derrière l'écran et dirigée sur le prolongement de la ligne menée de la source au centre de l'ouverture. L'aiguille indicatrice du galvanomètre communiquant avec la pile thermoélectrique, se mettra en mouvement et prendra une déviation plus ou moins grande selon la diathermanéité de la substance qui forme la plaque. Après avoir noté cet arc de déviation, que l'on écarte peu à peu la pile de la direction des rayons calorifiques immédiatement transmis, en ayant soin de tenir l'ouverture de son enveloppe tournée vers la lame dont la distance à la pile ne doit point varier; on verra alors la déviation du galvanomètre diminuer graduellement et se réduire exactement à zéro lorsque l'enveloppe de la pile sera tout-à-fait sortie de l'espace conique occupé par le pinceau de chaleur émergente : ce qui prouve *avec la dernière évidence* que l'échauffement propre de la plaque n'exerce aucune influence appréciable dans les conditions actuelles de l'appareil (1). Pour faire ressortir encore davantage la force de cette démonstration, on peut rapprocher la pile de plusieurs centimètres vers la lame pendant qu'on l'écarte de la direction des rayons directs : on peut aussi tour-

(1) J'ai toujours insisté sur les preuves de ce genre qui, selon moi, sont indispensables pour mettre hors de doute le plus grand nombre de faits qui tiennent *à l'optique* (qu'on me passe l'expression) *de la chaleur*. Ainsi on ne saurait inférer rien de bien certain, à mon avis, des diverses expériences relatives à la réfraction, à la réflexion et à la polarisation des rayons calorifiques, sans avoir préalablement démontré que l'échauffement des prismes, des lames, ou des miroirs employés, n'a aucune part dans les effets que les rayons réfractés, réfléchis ou polarisés exercent sur le thermoscope destiné à dévoiler leur présence et à mesurer leurs différens degrés d'énergie.

ner la lame sur son axe vertical et la placer de face à l'ouverture de l'instrument sorti du cône calorifique sans que, ni dans l'un ni dans l'autre cas, le galvanomètre manifeste la moindre déviation.

Ainsi *on prouve rigoureusement* par ces expériences : qu'une partie de la chaleur lancée par la source traverse la plaque *en conservant sa forme rayonnante* : que les rayons calorifiques transmis se propagent au delà, *dans le seul sens de leur direction primitive* : et que *tout l'effet produit*, dans le cas où l'axe de la pile se trouve en face de l'ouverture de l'écran, est dû à l'action de cette chaleur rayonnante immédiatement transmise par la plaque. Ce mode de démonstration étant indépendant de la nature des rayons, s'applique indistinctement au calorique rayonnant obscur ou lumineux.

Parmi les différentes expériences sur le rayonnement de la chaleur que M. Hudson a communiquées à l'Association Britannique, il s'en trouve une qui est tout-à-fait semblable pour le fond à celles que je viens de décrire, mais qui en diffère essentiellement quant au résultat. En écartant la pile de *son thermomultiplicateur* de la direction des rayons calorifiques lancés par un vase plein d'eau chaude, M. Hudson a bien trouvé que l'index du galvanomètre tombait à zéro lorsque l'ouverture de l'écran métallique était libre, et l'instrument sorti du cône calorifique, mais il dit que des déviations très sensibles se manifestaient immédiatement lorsqu'il bouchait l'ouverture par une lame de verre, de sel gemme ou d'alun. Qu'en fallait-il conclure? Evidemment que l'appareil thermoscopique de M. Hudson et les circonstances dans lesquelles il a opéré n'étaient pas

du tout convenables pour étudier la transmission immédiate du calorique rayonnant au travers des corps solides..., et cependant ce physicien cite ses résultats comme des faits tendant à prouver qu'il n'y a point de passage immédiat de la chaleur simple par cette classe de corps.... L'induction de l'auteur, bien que présentée sous forme dubitative, ne me paraît pas permise.

M. Powell a exécuté en 1825 une fort belle expérience sur le calorique rayonnant : elle consiste à prouver que le rapport d'absorption calorifique d'une surface blanche à une surface noire n'est pas le même pour les rayons directs de la source et pour les rayons transmis par une lame de verre : les sources de chaleur employées par M. Powell étaient une lampe d'Argant et un fer chauffé au rouge brillant. J'ai eu occasion de vérifier plus tard ce fait, qui a lieu, non seulement avec le verre, mais avec toutes les substances diathermanes, le sel gemme excepté. Pour expliquer ce phénomène ainsi que les anciennes expériences de transmission calorifique, M. Powell admettait en 1825 que les flammes et les métaux incandescens lancent deux espèces de chaleur, la *lumineuse* et l'*obscure*, dont la première seule est capable de traverser le verre, tandis que la seconde est entièrement absorbée par cette substance : il pense encore aujourd'hui que *toute la série de mes expériences* peut s'expliquer dans cette supposition, qu'il a sans doute modifiée en concédant que l'interception par le verre et les corps solides en général n'est pas un caractère distinctif de la chaleur obscure, puisque dans certains cas elle traverse ces corps avec la même facilité que la chaleur la plus lumineuse.

Si M. Powell entend parler des expériences analogues à la sienne, c'est-à-dire de la série d'observations qui ont été faites avec la pile ayant une de ses faces blanchie et l'autre noircie, je suis de son opinion ; mais j'en diffère totalement s'il admet que l'hypothèse de deux chaleurs suffit pour expliquer tous les faits relatifs à la transmission. Je me bornerai à citer quelques résultats qui me semblent décisifs.

Si on expose une lame ordinaire de verre ayant 1 à 2 millimètres d'épaisseur aux rayons calorifiques de la lampe Locatelli émergens d'un verre noir opaque, puis au rayonnement immédiat d'une plaque de cuivre chauffée à 400°, enfin à la chaleur qui part d'un vase rempli d'eau en ébullition, on trouve que sa transmission est $\frac{70}{100}$ à $\frac{80}{100}$ de la chaleur incidente dans le premier cas, $\frac{12}{102}$ à $\frac{15}{100}$ dans le second, et zéro dans le troisième. Or ici les trois rayonnemens sont bien *exclusivement composés de chaleur obscure;* et cependant leur transmissibilité à travers la même plaque est tellement différente que presque tous les rayons incidens passent immédiatement pour la chaleur obscure lancée par la lampe, tandis qu'ils sont complétement absorbés pour la chaleur partie de l'eau bouillante. Il est presque inutile d'ajouter qu'on aurait d'autres transmissions si on prenait des sources calorifiques de températures différentes de celles que je viens de citer. *Il y a donc plusieurs espèces de chaleur obscure*, comme il existe indubitablement plusieurs sortes de rayons calorifiques dans la chaleur qui accompagne ordinairement la lumière : en d'autres termes, *les filets ou rayons calorifiques sont en nombre indéfini ;* telle est du moins la conséquence générale que

j'ai déduite de l'ensemble de mes expériences, conséquence qui a été adoptée par MM. Poisson, Arago et Biot dans le rapport cité plus haut.

MACÉDOINE MELLONI.

Paris, 15 novembre 1835.

Nota. Cette lettre, imprimée dans le *Magasin philosophique* de Londres et d'Edimbourg, a provoqué une réponse de M. Powell, que l'on trouve dans le dernier cahier du même recueil (janvier 1836). M. Powell dit qu'en citant mes expériences sur la chaleur rayonnante, il n'a fait allusion qu'à la série relative aux variations introduites dans le pouvoir absorbant des surfaces noires et blanches par l'interposition du verre et autres susbtances analogues; que son intention n'était nullement de faire croire que l'on pût expliquer avec deux seules espèces de chaleur les phénomènes de la transmission calorifique immédiate par les corps, phénomènes qui lui semblent au contraire de nature à ne pouvoir encore être représentés par aucune théorie; il ne conteste point l'existence de plusieurs sortes de chaleur obscure; l'objet de ma réclamation sur la communication du savant professeur anglais était donc fondé sur un malentendu. Au reste voici les propres expressions du compte rendu officiel des séances de l'Association Britannique relatives au mémoire en question. On verra, je pense, que ces expressions, rapprochées de l'opinion que M. Powell avait publiée en 1825, et reproduite dans son excellent rapport sur la chaleur rayonnante lu à la seconde réunion de l'Association Britannique, pouvaient aisément induire en erreur.

« *Calorique. Sur certains points qui se rattachent* « *aux découvertes récentes relatives à la chaleur* « *rayonnante, par le professeur Powell.* Dans ce tra- « vail, l'auteur exprime la satisfaction qu'il a éprouvée « en voyant M. Melloni répéter avec succès, et au moyen « d'appareils extrêmement délicats, l'expérience faite « originairement par lui (M. Powell) et décrite dans les « *Transactions Philosophiques* de 1825. La confirma- « tion est d'autant plus complète que les expériences de « M. Melloni ont été faites *en partant de vues diffé-* « *rentes.* Ainsi il est aujourd'hui hors de doute que les « corps chauds et lumineux émettent en même temps « *deux sortes distinctes de chaleur ou deux agens ca-* « *lorifiques distincts* qui diffèrent dans leurs propriétés « et leur mode d'action. *Toute la série des résultats* « *obtenus par M. Melloni doit être interprétée en pre-* « *nant pour base cette distinction,* et peut-être en envi- « sageant ainsi ce sujet, parviendrait-on à faire dispa- « raître quelques anomalies apparentes (Official report « of the proceedings of the Brit. Ass. for the advance- « ment of science at the Dublin meeting. Aug. 1835, « Phil. mag. of Lond. and Edim. and Journ. of science, « oct. 1835). »

Observations et Expériences relatives à la Théorie de l'Identité des Agens qui produisent la Lumière et la Chaleur rayonnante;

PAR M. MELLONI.

Communiquées à l'Académie des Sciences le 21 décembre 1835.

Parmi les hypothèses que l'on a proposées pour expliquer le rayonnement de la chaleur, il en est une extrêmement simple, qui a reçu dernièrement des modifications et des développemens très ingénieux de la part de M. Ampère. Elle consiste à considérer la chaleur rayonnante comme une série d'ondulations excitées dans l'éther par les vibrations des corps chauds. Ces ondulations seraient plus longues que les ondes qui constituent la lumière si la source calorifique est obscure : mais dans le cas des sources qui sont en même temps calorifiques et lumineuses, il y aurait toujours un groupe d'ondes possédant simultanément les deux propriétés de chauffer et d'illuminer. Ainsi, dans cette manière de voir, aucune différence essentielle n'existerait entre le calorique rayonnant et la lumière. Une série très étendue d'ondulations éthérées donnerait la sensation de la chaleur en tombant sur les diverses parties de notre corps : un nombre plus restreint de ces mêmes ondulations calorifiques serait doué de la faculté d'imprimer à la rétine un mouvement vibratoire propre à exciter la sensation de la lumière.

On n'avait pas encore assigné de cause à la brusque transition des ondes purement calorifiques aux ondes plus courtes qui sont en même temps calorifiques et lumineuses. M. Ampère en a trouvé une très plausible dans les phénomènes qu'offre la transmission immédiate de la chaleur terrestre par l'eau.

Si on chauffe un boulet de fer à diverses températures, et qu'on le présente successivement à un thermoscope très sensible placé derrière une couche de 3 à 4 millimètres d'eau pure ou chargée d'un sel quelconque, le thermoscope ne donne aucun signe d'échauffement tant que la masse métallique se conserve obscure ; mais il accuse une légère transmission calorifique aussitôt que le boulet devient d'un rouge bien décidé. Or l'œil contient une certaine quantité d'humeur aqueuse ; les mêmes faits d'absorption et de transmission se passeront donc dans l'intérieur de cet organe qui ne laissera parvenir sur la rétine que la série d'ondes donnant le calorique lumineux.

On comprend bien, dans la supposition d'identité entre les deux agens, pourquoi les rayons calorifiques se propagent en ligne droite, et pourquoi ils se réfléchissent en formant l'angle de réflexion égal à l'angle d'incidence.

Il est vrai qu'une disparité remarquable, quant au mode de propagation, se manifeste lorsque le rayonnement calorifique et le rayonnement lumineux viennent frapper la surface des corps diaphanes, solides et liquides : car alors une portion seule de chaleur rayonnante traverse immédiatement le milieu, comme la lumière ; tandis que l'autre se transmet lentement de couche en

couche. Mais on peut se rendre raison, jusqu'à un certain point, de ce phénomène, en admettant que la chaleur ordinaire de conductibilité consiste en un mouvement vibratoire imprimé par les ondulations éthérées de toutes longueurs aux molécules antérieures du milieu, et propagé ensuite de proche en proche jusqu'à la surface postérieure (1).

Des considérations tirées de la diversité de longueur

(1) Le mode de propagation de la chaleur ordinaire de conductibilité, considéré comme dérivant d'une vibration moléculaire, présente une différence essentielle avec les mouvemens vibratoires que produisent le son dans la matière pondérable et la lumière dans l'éther. En effet, dans la propagation lente de la chaleur ordinaire, les points primitivement échauffés ne perdent leur température que peu à peu, et cette température reste toujours plus grande que celle qui est transmise graduellement au reste du corps, à moins qu'une autre cause ne vienne refroidir ces même points; tandis que dans la propagation du son et de la lumière, les points d'abord ébranlés communiquent immédiatement tout le mouvement dont ils sont animés aux points voisins, et rentrent dans l'état de repos jusqu'à ce qu'une impulsion subséquente les ébranle de nouveau : il se forme ainsi une onde qui se propage avec une grande vitesse, et il n'y a de mouvement que dans les points où cette onde sonore ou lumineuse se trouve à chaque instant. C'est de cette différence, qui semble d'abord inexplicable dans la théorie des ondulations, que M. Ampère a cherché la cause dans un mémoire publié pour la première fois dans la *Bibliothèque Universelle de Genève* du mois de mai 1832, mémoire qui a été réimprimé dans ces *Annales*, et dans le *Magasin philosophique* de Londres et d'Edimbourg, M. Ampère trouve la cause de la différence existante entre la propagation lente de la chaleur et les autres mouvemens ondulatoires, dans la distinction qu'il établit entre les vibrations des *molécules* des corps les unes par rapport aux autres, et les vibrations des *atomes* dont chaque molécule est composée; ces deux sortes de vibrations pouvant avoir également lieu séparément ou simultanément dans les mêmes points d'un corps.

entre les ondulations de l'éther peuvent expliquer les deux transparences spécifiques très distinctes que l'on observe dans les corps relativement aux rayons de chaleur et de lumière. Ainsi on concevra pourquoi certaines substances sont très peu diathermanes, quoique parfaitement limpides, si on admet qu'elles interceptent toutes les ondes obscures, dont la somme des intensités sera supposée beaucoup plus grande que celle des ondes lumineuses jusque dans les rayonnemens des flammes les plus brillantes. On verra d'autre part la cause de la diathermanéité de certains milieux complétement opaques dans la supposition qu'ils se laissent traverser par des groupes particuliers d'ondulations obscures.

Nul doute que l'hypothèse de l'identité ne suffise à l'explication d'un grand nombre de faits généraux. Elle n'embrasserait pas cependant tous les cas particuliers, et conduirait même à d'assez fortes objections, si on en venait à une discussion numérique des expériences de transmission..... Mais je crois inutile d'entrer dans des détails sur ce sujet, car les phénomènes dont je vais avoir l'honneur d'entretenir l'Académie me semblent montrer jusqu'à l'évidence que la lumière et le calorique rayonnant sont des effets directement produits par deux causes différentes.

Si on décompose un faisceau de rayons solaires par un prisme de sel gemme, et qu'on mesure le degré de chaleur propre aux diverses bandes qui composent le spectre, en allant de la partie la plus réfractée à celle qui l'est moins, on trouve que la température augmente du violet au rouge et continue encore à s'accroître au delà dans l'espace obscur jusqu'à une distance de la limite

rouge à peu près égale à celle du jaune : après quoi il y a décroissement assez rapide, et cessation complète d'action calorifique sensible, lorsqu'on arrive à la bande obscure dont l'éloignement au rouge est d'environ $\frac{1}{3}$ de la longueur du spectre lumineux.

On sait que les ondulations éthérées se réfractent d'autant plus qu'elles sont plus courtes. Dans la partie obscure il n'y a que des ondes purement calorifiques qui vont en se raccourcissant à mesure qu'on approche davantage de la limite rouge. Lorsqu'on pénètre dans la partie lumineuse, le raccourcissement des ondes continue encore du rouge au violet : mais n'oublions pas que, dans la théorie de l'identité, chaque couleur simple provient d'une onde qui produit en même temps et par le même mode de vibration, de la chaleur et de la lumière.

Maintenant que l'on fasse passer toutes les parties du spectre par une couche d'eau de 2 à 3 millimètres, renfermée entre deux lames de verre, et que l'on prenne les températures des rayons émergens, on trouvera le *maximum* de température et la dernière limite obscure rapprochés de la limite rouge. Ces effets seront plus marqués, si la couche d'eau est plus épaisse. Le *maximum* se trouvera sur la bande rouge pour une couche d'environ 4 millimètres. En continuant à augmenter l'épaisseur du liquide interposé, on verra le *maximum* marcher toujours dans le même sens, et passer successivement sur les diverses parties du rouge, de l'orangé et du jaune. Il vient se fixer à l'origine du vert, lorsque les rayons ont traversé une couche d'eau de 300 millimètres d'épaisseur.

La limite obscure se trouve alors beaucoup plus rapprochée de la limite rouge que dans le cas du spectre normal; mais il existe encore un intervalle appréciable entre les deux, intervalle qui est nécessairement plus grand pour les couches d'eau de 8 à 10 millimètres..... Nous en concluerons qu'une portion de la chaleur obscure, lancée par le soleil, traverse des épaisseurs assez grandes de ce liquide, et parvient, sans aucun doute, sur la rétine à travers l'humeur aqueuse de l'œil, sans y exciter pour cela la sensation de la lumière...

Mais continuons l'exposition des changemens opérés dans la constitution calorifique et lumineuse du spectre solaire, par l'interposition des substances diaphanes.

Si, au lieu d'eau, on emploie une simple lame de verre, les mêmes variations se reproduisent sur une échelle un peu moins étendue : c'est-à-dire que la dernière limite obscure du spectre normal et le *maximum* de température marchent vers la partie la plus réfractée d'une quantité moindre que pour une couche égale d'eau (1).

---

(1) J'ai montré dans mon premier mémoire sur la transmission calorifique par les corps solides et liquides, comment on pouvait se rendre compte des différentes positions qu'affecte le *maximum* de température dans les spectres solaires produits par les prismes des diverses substances (*Annales de Chimie et de Physique*, mai 1833).

Les expériences que je viens de rapporter prouvent évidemment que la position de ce *maximum* doit dépendre, non seulement de la matière du prisme, mais aussi de son épaisseur moyenne. Pour s'en convaincre, il suffit de prendre un large prisme creux, rempli d'eau, et de couvrir en partie une de ses faces latérales avec une lame opaque dans le sens de sa longueur, de manière à laisser en liberté le côté situé vers l'angle réfringent. En mesurant les températures des différentes zones du spectre, on verra que le maximum de chaleur

Dans tous les cas, les rapports d'intensité lumineuse existans entre les diverses parties du spectre, restent invariables, à cause de la parfaite transparence des milieux traversés par les rayons solaires.

Mais que l'on ôte la lame de verre incolore, et qu'on y substitue un verre coloré : le spectre lumineux sera totalement altéré. Si on emploie un verre bleu de cobalt, par exemple, l'orangé disparaît ainsi qu'une grande partie du vert, un peu de bleu et le milieu du rouge, de manière que le spectre se présente alors comme une série de zones plus ou moins larges et plus ou moins lumineuses, entremêlées de bandes obscures. Un verre d'un beau violet efface ordinairement l'orangé et le jaune, et ne laisse que le rouge d'un côté, le bleu et l'indigo de l'autre. Enfin un verre rouge ne livre passage qu'aux rayons de même couleur, et intercepte presque complétement tous les autres.

Or, en étudiant la distribution de la chaleur des bandes lumineuses et obscures, si bizarrement accouplées

---

qui se trouve sur le jaune dans le cas du prisme entièrement libre, se rapproche de la dernière limite rouge lorsque la paroi est partiellement cachée par la lame, et d'autant plus que la portion qui reste à découvert du côté de l'arête est plus petite. Ces variations se reproduisent aussi avec une énergie plus ou moins grande en employant dans la construction du prisme des corps diaphanes solides ou liquides différens de l'eau : mais elles sont tout-à-fait nulles dans le cas du sel gemme. Il en résulte que cette substance, qui transmet tous les rayonnemens calorifiques des sources terrestres avec la même intensité, n'altère pas non plus par la transmission les rapports d'énergie des divers rayons calorifiques solaires. Voilà pourquoi j'ai cru convenable de me servir d'un prisme de sel gemme pour disperser la chaleur solaire, et étudier ensuite les altérations introduites dans les intensités relatives des rayons réfractés par interposition des corps transparens.

dans ces différentes modifications du spectre, on trouve que l'énergie calorifique est plus ou moins diminuée, selon la nature du verre interposé; mais le *maximum* reste toujours à peu près dans la même position, et les températures des zones successives *décroissent constamment de chaque côté avec la plus grande régularité.* Ainsi, malgré l'interposition des verres de couleur, l'intensité de la chaleur va sans cesse en augmentant du violet au rouge, tandis que l'intensité de la lumière subit des variations très irrégulières, qui rendent une zone donnée, tantôt plus forte, tantôt plus faible que la zone suivante.

Faisons abstraction de ce qui se passe dans la partie obscure, et fixons notre attention sur les altérations produites dans la partie visible du spectre normal où chaque bande lumineuse est accompagnée d'une bande calorifique douée de la même réfrangibilité. Que voyons-nous? D'un côté des milieux incolores, qui n'exercent aucune action sur les rayons lumineux, et altèrent totalement les relations d'intensité des rayons calorifiques concomitans. De l'autre, des milieux colorés, qui changent tout-à-fait les énergies relatives des rayons lumineux, sans altérer la régularité des rapports qui existent entre les rayons calorifiques correspondans.

Mais, si les deux effets de chaleur et de lumière étaient produits par le même mouvement des molécules éthérées, il est évident qu'à une réduction de force, éprouvée par un rayon donné de lumière simple, devrait correspondre une réduction exactement proportionnelle dans le rayon de chaleur qui possède la même réfrangibilité. Or, non seulement les variations d'intensité introduites dans cha-

cun des deux agens par l'interposition des milieux incolores et colorés, ne se correspondent pas dans toute la partie lumineuse du spectre ; mais souvent elles ont lieu en sens contraire. Donc la lumière et le calorique rayonnant doivent leur origine immédiate à deux causes distinctes (1).

Cela étant admis, on conçoit la possibilité de séparer complétement la lumière de la chaleur. C'est aussi ce que j'ai obtenu, tant pour les feux terrestres que pour les rayons solaires. Le procédé de séparation est extrêmement simple : il consiste à faire passer le rayonnement des sources lumineuses par un système de corps diaphanes, qui absorbent tous les rayons calorifiques, en n'éteignant qu'une partie des rayons lumineux. Les seules substances que j'ai employées jusqu'à présent, sont l'eau et une espèce particulière de verre vert, coloré par l'oxide de cuivre. La *lumière pure* émergente de ce système contient beaucoup de jaune, et possède cependant une teinte verte bleuâtre : *elle ne donne aucune action calorifique sensible aux thermoscopes les plus délicats, lors même qu'on la concentre par des lentilles, de manière à la rendre tout aussi brillante que la lumière directe du soleil.*

---

(1) Ces deux causes ne sont peut-être elles-mêmes que des effets différens d'une cause unique : la conclusion qui me paraît ressortir si évidemment de mes expériences n'est donc nullement contraire à la théorie générale des ondulations, où l'on suppose que la lumière et la chaleur rayonnante dérivent des mouvemens imprimés à l'éther par les vibrations moléculaires des corps lumineux et des corps chauds. Seulement il faudra admettre dans cette théorie que les rayons lumineux et les rayons calorifiques consistent en deux modifications essentiellement distinctes de la manière d'être du fluide éthéré.

Propriétés de l'Acide carbonique liquide;

Par M. Thilorier.

En deçà des parois du tube de Faraday, est un monde chimique nouveau, dont les phénomènes sont tout-à-fait imprévus : pour ne parler ici que de l'acide carbonique liquéfié, les propriétés qui lui sont communes avec les liquides permanens, la dilatation, la vaporisation, etc., sont comme agrandies et amplifiées, et se développent sur une échelle véritablement gigantesque.

Dilatation. Ce gaz liquéfié présente le fait étrange et paradoxal d'un liquide plus dilatable que les gaz eux-mêmes ; de 0° à + 30° centigrades, son volume s'augmente de 20 à 29 : c'est-à-dire qu'à + 30° centigrades, la quantité dont le volume s'est accru est égale, à peu de chose près, à la moitié du volume que ce liquide présentait à 0° ; en un mot, sa dilatation *est quatre fois plus grande que celle de l'air*, qui de 0° à + 30° centigrades, ne se serait dilaté que de $\frac{30}{267}$, tandis que la dilatation de l'acide carbonique liquide, ramenée à la même échelle, est de $\frac{116}{267}$.

Vaporisation. Si l'on élève la température d'un tube renfermant une tranche d'acide carbonique liquéfié, ce liquide entre en ébullition, et l'espace vide qui existe au dessus du liquide est saturé d'une quantité de vapeur d'autant plus grande que la température est plus élevée. A + 30° centigrades, la quantité de liquide à 0°, nécessaire pour saturer l'espace vide, est représentée par

une tranche de liquide égale au tiers de l'espace dans lequel s'est opérée la vaporisation. A 0°, la tranche du liquide de saturation est seulement du $\frac{1}{12}$ de l'espace saturé.

Pression. De 0° centigrade à + 30°, la pression de la vapeur fournie par le gaz liquéfié s'élève de 36 atmosphères à 73 : ce qui donne une *atmosphère* d'augmentation *pour chaque degré centigrade.* Une observation essentielle, c'est que le poids ou la densité de la vapeur s'accroît dans une proportion beaucoup plus grande que la pression, et que la loi de Mariotte n'est plus applicable dans les limites de la liquéfaction : si l'on prenait pour base de la pression, la densité de la vapeur, la pression à + 30° centigrades serait égale à 130 atmosphères, tandis que le manomètre n'accuse réellement que 73 atmosphères.

Effets thermoscopiques. Si l'on soumet à l'action de la chaleur un tube de verre renfermant une tranche de liquide et une tranche de gaz, il se passera deux effets contraires.

1° Le liquide augmentera par la dilatation;

2° Le liquide diminuera par la vaporisation.

Les effets thermoscopiques seront très différens, selon que la tranche liquide sera plus grande ou plus petite que la tranche gazeuse ; ou la liqueur *renfermée dans le tube se dilatera*, ou la liqueur *se contractera*, ou la liqueur *restera stationnaire.*

Ces anomalies m'ont fourni le moyen de vérifier les nombres que les précédentes recherches m'avaient donnés sur la dilatation et la vaporisation. D'après ces nombres, le point d'équilibre au dessus duquel le liquide

augmente et au dessous duquel il diminue par l'addition de la chaleur, résulte d'une proportion telle de vide et de plein, qu'à zéro la tranche de liquide occupe les $\frac{19}{20}$ du tube entier. Si le liquide occupe, à 0°, le tiers du tube, on a un *thermomètre rétrograde* dont la liqueur *augmente par le froid* et *diminue par la chaleur*. Si le liquide occupe, à 0°, les deux tiers du tube, on obtient *un thermomètre normal*, c'est-à-dire dans lequel la liqueur augmente et diminue d'après les lois de la dilatation. La marche de ce thermomètre est limitée à + 30° centigrades ; car à cette température le tube se trouve en entier rempli par le liquide.

Un thermomètre de cette nature, dans le cas où il s'agirait de constater une température au dessous de + 30° centigrades, celle des caves, par exemple, aurait un grand avantage sur les instrumens thermométriques ordinaires.

On a constaté que les thermomètres subissent, avec le temps, une altération qui ne permet pas de les consulter avec certitude à un intervalle de temps un peu long, à cause du déplacement de l'échelle et de l'élévation progressive du zéro. Cette altération, qui est due à la forme même de l'instrument, dont le réservoir est *une boule* soufflée au chalumeau et susceptible de retraite, ne saurait avoir lieu dans un thermomètre *tubulaire*.

Pesanteur spécifique. — Le gaz liquéfié, dont la pesanteur spécifique à 0° est de 0,83 (l'eau étant prise pour unité), présente le phénomène unique d'un liquide qui de — 20° à + 30° centigrades, parcourt l'échelle des densités depuis 0,90 jusqu'à 0,60.

Action de l'acide carbonique sur les corps extérieurs. — L'acide carbonique liquéfié, en tant que liquide, est *absolument insoluble dans l'eau*, avec laquelle il ne se mêle pas, et au dessus de laquelle il se place à son ordre de densité. Il en est de même pour les *huiles grasses*.

Il est *soluble en toute proportion* avec l'alcool, l'éther, l'huile de naphte, l'huile essentielle de térébenthine et le carbure de soufre.

Il est décomposé, à froid, avec effervescence par le potassium; il n'exerce aucune action sur les métaux des six dernières classes; il n'attaque pas sensiblement le plomb, l'étain, le fer, le cuivre, etc.

Refroidissement produit par l'acide carbonique liquéfié, dans le passage subit et instantané de l'état liquide à l'état gazeux. — Lorsqu'on dirige un jet d'acide carbonique liquide sur la boule d'un thermomètre à alcool, il s'abaisse rapidement jusqu'à — 90° centigrades. Mais les effets frigorifiques ne répondent pas à cet abaissement de température, ce qui s'explique par le défaut presque absolu de conductibilité et le peu de capacité calorique des gaz; ainsi l'*intensité* ou la *tension* du froid est énorme, mais la sphère d'activité est bornée en quelque sorte au point de contact; la congélation du mercure n'a lieu que pour des quantités fort petites, et si l'on expose le doigt au jet du liquide, on éprouve bien une sensation de brûlure très vive, mais l'effet se borne en quelque sorte à l'épiderme.

Si les gaz ont peu d'efficacité dans la production du froid, il n'en est pas de même des vapeurs, dont la conductibilité et la p acité caloriques sont beaucoup plus

grandes. J'ai donc pensé que si un liquide permanent, l'éther, par exemple, pouvait être mis dans les mêmes conditions d'expansibilité que les gaz liquéfiés, on obtiendrait un effet frigorifique beaucoup plus grand que celui qu'on obtient par le moyen de l'acide carbonique liquéfié. Pour atteindre ce résultat, il s'agissait de rendre l'*éther explosible*, ce que j'ai facilement obtenu par un mélange d'éther et d'acide carbonique liquide. Dans cette combinaison intime des deux liquides, qui se dissolvent l'un dans l'autre en toute proportion, l'éther a cessé d'être un liquide permanent sous la pression atmosphérique ; il est devenu *expansible* comme un gaz liquéfié, tout en conservant ses propriétés comme vapeur, c'est-à-dire la *conductibilité* et la *capacité pour le calorique*.

Les effets produits par un chalumeau alimenté par l'éther explosible sont remarquables : peu de secondes suffisent pour congeler 50 grammes de mercure dans une capsule de verre. Si l'on expose son doigt au jet qui s'échappe de ce *véritable chalumeau de froid*, la sensation est tout-à-fait intolérable, et semble s'étendre beaucoup plus loin que le point en contact avec le jet de liquide.

Je me propose de remplacer l'éther par le *carbure de soufre*, et il est à croire que les effets obtenus seront encore plus grands.

Solidification de l'Acide carbonique ;

Par M. Thilorier.

J'ai eu l'honneur, dans la dernière séance, d'entretenir l'Académie des phénomènes qui accompagnent la *liquéfaction* du gaz acide carbonique ; je lui annonce aujourd'hui le fait important pour la science, de la *solidification* de ce gaz. Ce premier exemple d'un *gaz devenu solide* et *concret*, est d'autant plus remarquable, qu'il s'agit d'un des gaz qui exigent l'action mécanique la plus puissante pour arriver à la liquéfaction, et qui reprennent avec le plus de promptitude leur première forme, lorsque la compression vient à cesser.

Gazeux à la température et à la pression ordinaires, et *liquide* à 0°, sous la pression de 36 atmosphères, l'acide carbonique devient *solide* à une température voisine du centième degré au dessous de la glace fondante, et se maintient pendant quelques minutes, dans ce nouvel état, à l'air libre et sans qu'il soit besoin d'exercer sur lui aucune compression.

Tandis qu'à l'*état liquide*, son ressort est tendu si énergiquement, qu'un gramme de cette substance produit une explosion aussi forte qu'un même poids de poudre, ce ressort, dans l'*état solide*, est entièrement brisé : et le nouveau corps disparaît insensiblement par une lente vaporisation.

Un fait non moins curieux que la solidification de ce gaz, c'est qu'elle a lieu par l'effet même du passage subit de l'état liquide à l'état gazeux, et que le *rappro-*

chement moléculaire qui constitue l'état solide, a pour cause déterminante l'*expansion d'un liquide* qui occupe instantanément *un espace 400 fois plus grand que le volume qu'il avait primitivement.*

Si l'on dirige un jet d'acide carbonique dans l'intérieur d'une petite fiole de verre, elle se remplit promptement, et presque en entier, d'une matière *blanche, pulvérulente, floconneuse, qui adhère fortement aux parois*, et qu'on ne peut retirer qu'en brisant la bouteille.

Un fragment d'acide carbonique solide touché légèrement avec le doigt, glisse rapidement sur une surface polie, comme s'il était soulevé par l'atmosphère gazeuse dont il est sans cesse environné jusqu'à son entière disparition.

Si l'on introduit quelques décigrammes de cette substance dans un petit flacon, en ayant soin de le boucher hermétiquement, l'intérieur se remplit d'une vapeur épaisse, et le bouchon ne tarde pas à être chassé avec violence.

La vaporisation de l'acide carbonique solide est complète, et ne laisse que rarement une légère humidité, que l'on doit attribuer à l'action de l'air sur un corps très froid, et dont la température est de beaucoup inférieure à celle où s'opère la congélation du mercure.

La promptitude et l'abondance avec lesquelles il se produit dans des cavités où l'air ni la vapeur d'eau qu'il tient en dissolution ne sauraient pénétrer, lui donnent un caractère qu'on ne peut méconnaître. Cependant, telle était l'étrangeté du fait de la solidification d'un gaz, que je ne m'étais pas fait moi-même une idée exacte de

la nature de ce produit, avant l'expérience qui a eu lieu en présence de la commission.

Au surplus, l'influence du refroidissement sur l'acide carbonique liquide, dont la force expansive se trouve ainsi annihilée vers le centième degré centigrade au dessous de la glace fondante, commence à se manifester à une température beaucoup plus élevée : cette force expansive qui, à zéro, est *égale à* 36 *atmosphères*, n'est déjà plus que de 26 *atmosphères*, à vingt degrés au dessous de zéro.

Je crois devoir ajouter que le terme de *cent degrés au dessous de zéro*, que j'assigne à la *solidification de l'acide carbonique liquéfié*, n'est point hypothétique. Dans l'expérience que j'ai faite en présence des membres de la commission, le thermomètre à alcool est descendu à — 87°.

En ajoutant à ces 87 degrés, 6 autres degrés dont la liqueur se serait contractée si la colonne thermométrique entière avait pu être soumise à l'action frigorifique, on aura pour la température réelle 93 degrés centigrades au dessous de 0°, et ce nombre ne saurait être le *maximum* d'effet du chalumeau alimenté par l'acide carbonique liquide.

Sur un Sulfate triple Hydraté de Fer, d'Alumine et de Potasse, obtenu par la Voie Sèche.

Par M. Dufrénoy, ingénieur des mines.

Le fond du cirque de la solfatare près Naples est formé de terres argileuses produites par l'altération des

roches trachitiques qui constituent les parois de ce vaste entonnoir ; les vapeurs sulfureuses qui s'échappent constamment de cette montagne déposent une grande quantité de soufre au milieu de ces terres argileuses. Cette substance y est disséminée d'une manière assez régulière, de sorte que l'on exploite toute la masse par petits puits ayant environ 45 pieds de profondeur ; la température augmentant beaucoup à mesure que l'on s'éloigne de la surface, on ne peut pas approfondir les puits au delà de cette limite.

Les terres mélangées de soufre sont soumises à la distillation dans des vases en grès qui ont environ deux pieds de hauteur et six pouces de diamètre. Quand on enlève les terres après la distillation, on trouve quelquefois au centre du résidu une masse de cristaux très nets formant une espèce de culot d'un pouce $\frac{1}{2}$ à deux pouces de diamètre.

Ces cristaux, d'après l'analyse que j'en ai faite, constituent un sulfate triple hydraté de fer, d'alumine et de potasse ; leur forme est un octaèdre régulier ; la plupart de ces cristaux présentent sur leurs arêtes de petites facettes rudimentaires du dodécaèdre rhomboïdal ; dans quelques uns les angles sont remplacés par des troncatures carrées qui appartiennent au cube : ces différentes modifications se rapportent toutes au système régulier, et ne laissent aucun doute sur la forme du sel dont l'examen fait le sujet de cette notice.

Sa couleur, qui est d'un vert-bouteille très foncé, ainsi que l'éclat très vif des faces de ses cristaux, donnent à ce sel la plus grande analogie avec la pleonaste.

Il est inaltérable à l'air, et les cristaux que j'ai rap-

portés il y a bientôt 15 mois sont aussi réfléchissans qu'au moment où ils ont été retirés des cornues de distillation.

Ce sel est difficilement soluble dans l'eau : la dissolution d'abord claire, devient au bout de quelques minutes louche et rougeâtre par l'oxidation du fer qui passe au maximum, circonstance qui fait présumer que ce sulfate est neutre.

Analyse. J'ai dissous 3^{gr},358 de ce sel dans de l'eau bouillante, j'ai ajouté de l'acide nitro-muriatique pour faire passer tout le fer au maximum et rendre la dissolution complète. Il est resté un résidu terreux pesant 0,015.

Quelques essais m'ayant appris que le sel est un sulfate, j'ai versé dans la liqueur du chlorure de baryum, et j'ai obtenu 4^{gr},462 de sulfate de baryte correspondant à 1^{gr},5336 d'acide sulfurique.

Après avoir précipité l'excès de baryte par l'addition de quelques gouttes d'acide sulfurique, j'ai versé dans la liqueur du carbonate d'ammoniaque : il s'est formé un dépôt floconneux d'oxide rouge de fer et d'alumine pesant ensemble 1^{gr},183.

Le fer et l'alumine ont été séparés au moyen de la potasse caustique ; cette opération a donné :

Alumine.....	0^{gr},110
et par différence, oxide rouge de fer	1 ,073 correspondant en protoxide de fer à..... 0 ,9634

On a ensuite recherché si la liqueur ammoniacale contenait des sels alcalins ; on a en conséquence évaporé

cette liqueur à siccité, puis on a calciné les sels ammoniacaux. On a obtenu $0^{gr},380$ de sulfates alcalins.

Pour connaître la nature de l'alcali, j'ai dissous les sulfates alcalins dans l'eau et je les ai transformés en chlorures par l'addition de chlorure de baryum; cette opération m'a donné d'une part $0^{gr},5705$ de sulfate de baryte, correspondant à 0,196 d'acide sulfurique, et de l'autre, une liqueur contenant les chlorures alcalins et un excès de chlorure de baryum; j'ai précipité l'excès de baryte, et après avoir chassé les sels ammoniacaux, j'ai obtenu $0^{gr},2805$ de chlorures alcalins, que j'ai reconnu au moyen du sel de platine ne contenir que de la potasse. En comparant la quantité de potasse représentée par $0^{gr},2805$ de chlorure, on reconnaît qu'elle est trop faible pour saturer les $0^{gr},196$ d'acide sulfurique que l'analyse du sulfate alcalin m'avait donnés; les sulfates contenaient par conséquent une certaine proportion d'acide en excès.

Si on additionne les différentes substances que m'ont fourni cette analyse, on trouve qu'il existe une perte de 0,55201 due probablement à de l'eau. Afin de constater la présence de cette substance et de reconnaître à quel état elle pouvait être dans le sulfate analysé, j'ai soumis $2^{gr},073$ de matière à des températures différentes, en l'exposant pendant des temps plus ou moins longs, d'abord à un bain-marie d'eau salée et ensuite à un bain d'huile dont j'ai élevé successivement la chaleur : ces différentes expériences m'ont donné les résultats suivans :

1° Après une demi-heure d'ébullition dans l'eau salée la perte a été de 0,1250
2° $\frac{3}{4}$ d'heure 0,1325
3° Dans l'huile à une temp. de 200° env. 0,1965
4° Dans l'huile bouillante (à 360° environ) après une demi-heure 0,3266
5° id. après $\frac{3}{4}$ d'heure 0,3269
6° id. après une heure 0,3269

La perte n'ayant pas varié dans la sixième opération, il en résulte que toute l'eau avait été chassée par l'exposition de la matière pendant $\frac{3}{4}$ d'heure à la chaleur d'un bain d'huile bouillante; le peu de différence dans les pertes obtenues dans les deux premières opérations exécutées au moyen d'un bain d'eau salée, montre qu'à la température de 110° environ, le sel ne perd à peu près que le tiers de l'eau qu'il contient; il est donc très probable que cette eau est en combinaison et non pas simplement retenue par la force de la cristallisation.

J'ai fait une seconde analyse sur les 1^{gr},746 de matière qui sont restés après la recherche de l'eau. Je vais réunir en un tableau les produits de ces deux analyses :

	Sur 3^{gr},358.	Sur 2^{gr},073
Acide sulfurique	1,5336	0,9516
Protoxide de fer	0,9634	0,6675
Alumine	0,1100	»
Potasse	0,1840	0,1018
Eau (calculée d'après la perte).	0,5520	0,3269
Résidu insoluble	0,0150	0,0128
Perte	»	0,0124
	3^{gr},3580	2^{gr},0730

En prenant la moyenne de ces deux analyses et en la traduisant en centièmes, la composition du sulfate triple devient :

		Oxigène.	Rapp. approx.	
Acide sulfurique ...	0,4567	0,27138	51	6
Protoxide de fer....	0,2869	0,06332	12	
Potasse.....	0,0546	0,00927	2	2
Alumine.....	0,0327	0,01507	3	
Eau.....	0,1577	0,14021	25	3
Résidu insoluble ...	0,0045			
Perte	0,0068			
	100,00			

La comparaison des quantités d'oxigène contenues dans les différens élémens de ce sel nous apprend que l'oxigène de l'acide sulfurique est double de l'oxigène de l'eau, et qu'il est triple de la somme de l'oxigène des bases, d'où il résulte que le sulfate est neutre. La simplicité de ce rapport ne se reproduit pas dans la formule qui exprime la composition de ce sel, attendu que les bases sont de nature différente; le fer et la potasse contenant un atome d'oxigène, tandis que l'alumine est à trois atomes.

Cette formule est :

$$12\,\dot{F}\dot{S}^3 + 2\,\dot{K}\dot{S}^3 + 3\,\dot{A}\dot{S}^3 + 25\,\dot{A}q$$

$$\text{ou } 12\,\dot{F}\ddot{S} + 2\,\dot{K}\ddot{S} + \underline{\dot{A}\ddot{S}^3} + 25\,\underline{\dot{H}}.$$

La formule de ce sulfate, qui est un octaèdre régulier, est la même que celle de l'alun ; j'avais cru au premier moment qu'il serait possible que ce sel fût un alun parti-

culier, mais sa composition en diffère trop essentiellement pour que l'on puisse adopter cette opinion.

La distillation du soufre exige une chaleur supérieure à 400 degrés ; la présence de l'eau, et dans une proportion aussi forte, environ 16 pour cent, dans un sel produit à une température si élevée, me paraît un fait digne d'intérêt ; je ne crois pas que jusqu'à présent on soit parvenu à combiner l'eau par la voie sèche ; cet exemple peut, jusqu'à un certain point, faire concevoir la présence de certains silicates hydratés comme les zéolithes au milieu des roches volcaniques. On suppose assez généralement que ces minéraux sont des produits postérieurs à la consolidation des roches dans lesquelles on les observe : cette hypothèse est peu en rapport avec la position des zéolithes qui forment constamment des amandes ou des nodules plus ou moins gros au milieu des roches ignées souvent compactes ; du reste, il n'est plus nécessaire de recourir à cette hypothèse, puisque le sulfate de la solfatare nous apprend que dans certaines circonstances l'eau peut entrer en combinaison à une forte chaleur. Du reste cet exemple n'est pas unique, et les fumerolles nous en fournissent un second sur une échelle beaucoup plus grande. D'où vient en effet la vapeur d'eau qui s'échappe souvent pendant des mois entiers d'une lave qui a cessé depuis long-temps d'être en communication avec l'intérieur d'un volcan ? personne ne croit plus qu'elle provienne du sol sur lequel la lave s'est répandue. D'un autre côté, si cette vapeur d'eau était libre au milieu de la lave elle s'échapperait bientôt sous la faible pression qu'elle supporte ; il faut donc qu'elle soit en combinaison dans la lave ; tout porte

même à croire qu'elle en augmente beaucoup la fusibilité, car la consolidation des laves suit presque immédiatement le moment où les fumerolles s'éteignent.

Note sur le dernier Mémoire de M. Guérin-Varry;

PAR M. PAYEN.

Dans les expériences qu'il vient de publier (*Annales de Chimie*, septembre 1835), M. Guérin a étudié avec beaucoup de soin l'un des produits de la réaction de la diastase qui ne nous avait encore que peu occupé; la science doit gagner à ces examens contradictoires, mais pour cela il faut surtout enregistrer les faits sur lesquels, après les plus minutieuses recherches, on est resté définitivement d'accord; c'est ce que je me propose de faire brièvement ici, en ajoutant quelques observations nouvelles.

Ainsi l'on peut considérer comme mises hors de toute contestation :

1° *L'existence de la diastase* dans les graines *céréales* germées; je l'ai vérifiée récemment relativement au riz et au maïs;

2° Son énergie énorme et spéciale sur l'amidone;

3° La production sous cette influence de la dextrine et du sucre;

4° Son inertie sur tous les autres principes immédiats essayés (le sucre, la gomme arabique, le gluten, le li-

gneux, l'albumine, plusieurs matières colorantes, la levure, les huiles);

5° Le succès du mode d'extraction que nous avons indiqué. J'ajouterai qu'on peut diminuer de beaucoup la quantité d'alcool nécessaire et rendre le moyen plus économique en évaporant la solution à 60° dans un appareil où la vapeur d'eau condensée produit le vide;

6° L'altération spontanée de la diastase dans l'eau; je puis ajouter maintenant, que la diastase séchée en poudre et renfermée dans un flacon que l'on a débouché plusieurs fois a perdu peu à peu de son énergie primitive et n'en conservait plus aucune au bout de deux ans quoiqu'elle eût absorbé assez peu d'humidité pour être encore pulvérulente.

Cette observation démontre l'utilité de la préparer peu de temps avant de s'en servir; quant aux grandes applications où elle concourt, soit à la fabrication, si importante aujourd'hui, du sirop de dextrine, soit à la préparation de la bière ou des eaux-de-vie de grains et de fécule, on voit qu'il convient d'éviter de garder trop long-temps le malt ou l'orge germé, et surtout d'en préparer un approvisionnement pour plus d'une année.

7° L'absence de dégagement gazeux pendant la réaction de la diastase sur l'amidone, mais au contraire absorption des élémens qui composent l'eau dans la formation du sucre, même d'après l'analyse de celui-ci par M. Guérin.

8° La conversion totale de la fécule en sucre par la diastase; ce fait, démontré par M. Guérin, avait été aperçu par nous, puisque dans une note lue à l'Académie des Sciences le 22 décembre 1834, et reproduite dans les

journaux, nous disions que par un nouveau moyen d'épuration de *l'amidone*, celle-ci *plus facilement hydratée se convertit plus complétement en sucre*. (Voir N° 2, 2e Série du *Journal de Chimie médicale*.)

La cristallisation du sucre que produit la diastase, observée par MM. Fouschard et Chaussenot, et à ce qu'il paraît par M. Dubrunfaut, a été reconnue par M. Guérin identique avec celle du sucre de raisin et du sucre que produit l'acide sulfurique réagissant sur la fécule. — Ici nous croyons apercevoir dans le rapprochement de deux expériences de l'auteur une contradiction notable : en effet 100 de fécule ne lui ont donné que 91,52 de sucre, ce dernier étant comme le sucre de raisin représenté par $C^{24}\ H^{28}\ O^{14}$, tandis que la fécule a pour formule $C^{24}\ H^{20}\ O^{10}$, il en résulte que ce sucre contient 4 atomes d'eau de plus, et que par conséquent 100 de fécule devraient donner 119 de sucre au lieu de 91,52 trouvés par M. Guérin ; M. de Saussure avait obtenu 110, il est probable qu'il était plus près de la vérité.

Nous avions observé que le produit immédiatement rapproché de la réaction rapide de la diastase sur l'amidone avait un poids égal à celle-ci ; cela devait être puisque dans ces circonstances il se forme très peu de sucre et que la dextrine produit a exactement la même composition élémentaire que l'amidone, ainsi que nous croyons l'avoir démontré dans un mémoire actuellement soumis à l'Académie des Sciences.

On nous permettra de faire observer après les rapporteurs de l'académie, que les expériences de M. Guérin ne sauraient prouver que la diastase ne concourre

pas dans la germination à dissoudre l'amidone; car loin de réunir les circonstances naturelles toutes favorables dans lesquelles *la proportion de la diastase, excessivement faible d'abord, augmente ensuite très graduellement, tandis que les produits de sa réaction continuellement enlevés ne peuvent entraver la réaction ultérieure,* les conditions de l'essai précité réalisent précisément le contraire. La diastase s'altère en effet peu à peu, devient acide et n'agit plus, tandis que dans le premier moment son excès pouvait empêcher l'hydratation de la fécule.

Comment admettre d'ailleurs que ce principe, produit au moment même, doué d'une énergie si spéciale sur l'amidone, inerte sur tous les autres principes immédiats, n'agirait pas, tandis que les produits de sa réaction se retrouvent, et que la réaction n'exige qu'une hydratation suffisante de l'amidone?

10° L'élimination si complète, par la diastase, des corps adhérens aux fécules : qu'ainsi isolés ils ne bleuissent plus par l'iode et n'ont plus aucun des caractères de l'amidone.

Nous dirons, en terminant, que l'action remarquable de cet agent, qui dissout et convertit en sucre l'amidone, la *séparant* ainsi nettement de divers corps étrangers sans altérer ceux-ci, justifie bien la dénomination de *diastase*, qui exprime précisément ce fait.

FIN DU TOME SOIXANTIÈME.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTRE.		ETAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.		
1	746,01	+ 9,4		746,01	+11,4		745,67	+11,8		746,29	+ 7,2		+12,0	+ 8,0	Brouillard.	S.
2	748,50	+ 8,5		749,17	+10,4		749,06	+10,2		750,95	+ 9,0		+11,5	+ 7,0	Eclaircies,	S.
3	753,01	+ 7,4		753,23	+10,4		752,77	+11,0		753,45	+ 9,4		+11,5	+ 5,0	Quelq. éclaire., brouill.	S.
4	755,53	+ 8,6		756,47	+10,3		756,91	+ 9,2		760,75	+ 8,4		+11,0	+ 5,8	Très nuageux.	S. O.
5	765,23	+ 5,0		765,81	+ 9,4		765,64	+ 9,8		765,92	+ 4,0		+10,1	+ 4,1	Légers nuages, brouill.	S. O.
6	764,12	+ 0,7		765,48	+ 1,6		762,36	+ 2,0		762,26	+ 1 4		+ 2,0	— 0,5	Brouillard très épais.	S. E.
7	760,80	+ 0,6		760,77	+ 0,4		760,03	+ 0,6		760,80	+ 0,3		+ 0,6	— 0,4	Brouillard épais.	Calme.
8	760,61	— 1,4		760,02	— 1,0		758,83	— 1,0		757,80	— 1.2		— 1,0	— 2,0	Brouillard épais.	N. O.
9	750,12	+ 4,4		749,82	+ 5,6		750,92	+ 5,2		755,71	+ 5,0		+ 5,6	+ 4 0	Brouillard.	O. N. O.
10	764,29	— 2,1		764,80	— 1,4		765,11	— 2,1		766,79	— 4,8		— 1,4	— 4,8	Beau ciel.	N. E.
11	764,59	— 6,5		763,89	— 4,0		763,86	— 2,6		765,07	— 5,0		— 2,6	— 7,5	Beau ciel, léger brouill.	N. E.
12	766,83	— 7,2		766,66	— 4,4		766,14	— 3,5		766,84	— 3,3		— 3,3	— 8,0	Brouillard.	N.
13	767,12	— 0,3		766,80	+ 0,8		766,05	+ 0,7		767,19	— 0,2		+ 0,7	— 3,2	Brouillard.	N. O.
14	767,55	— 2,7		767,03	— 2,3		766,55	— 2,3		766,87	— 2,1		— 1,1	— 3,2	Brouillard.	N. E.
15	766,17	— 4,6		765,47	— 2,4		765,23	— 1,6		765,83	— 2,2		— 1,6	— 5,0	Brouillard.	E. N. E.
16	766,59	— 1,8		767,01	— 0,3		766,87	+ 0,4		766,84	+ 1,0		+ 0,4	— 2,2	Brouillard.	N. E.
17	767,12	+ 0,6		766,59	+ 1,2		766,16	+ 0,9		766,55	— 0,7		+ 1,4	0,0	Brouillard.	N. E.
18	762,22	+ 0,2		759,91	+ 1,4		756,59	+ 2,0		766,59	+ 2,6		+ 3	— 1,8	Couvert, pluie fine.	S. O.
19	753,04	+ 2,4		752,00	+ 2,9		750,50	+ 2,9		749,17	0,0		+ 3	+ 2,0	Quelques nuages.	N. O.
20	751,34	— 0,4		752,38	— 0,5		752,80	0.0		754,46	— 2,2		0.0	— 1,0	Couvert.	N. E.
21	757,57	— 2,8		758,17	— 2,6		758,43	— 3,2		759,96	— 3,2		— 2,6	— 3,3	Couvert.	N. E.
22	764,56	— 8,6		765,01	— 5,5		765,82	— 5,2		768,57	— 6,5		— 5,0	— 9,6	Beau ciel.	N. E. faible.
23	771,48	— 2,0		771,11	0,0		771,05	+ 0,6		771,38	+ 1,4		+ 1,9	— 8,4	Couvert.	N. N. E. faibl.
24	770,04	+ 1,6		769,23	+ 2,0		768,47	+ 2,4		768,04	+ 1,7		+ 2,4	+ 0,7	Couvert.	N. faible.
25	766,68	— 2,8		766,16	— 1,5		765,81	— 0,9		766,59	— 3,6		— 0,7	— 3,2	Beau ciel.	N. faible.
26	768,01	— 6,3		767,63	— 4,4		767,37	— 3,1		767,77	— 5,0		— 3,1	— 7,0	Beau ciel.	N. O. faible.
27	768,39	— 7,5		767,99	— 5,0		767,59	— 5,2		767,75	— 6,2		— 4,8	— 8,9	Couvert.	S. S. E. faible.
28	768,18	— 6,4		766,44	— 4,9		766,08	— 4.9		766,47	— 5,4		— 5,1	— 7.0	Beau ciel.	S. S. E. faible.
29	766,00	+ 4,3		765,82	+ 4,6		765,53	+ 4,4		768,88	+ 4,0		+ 5,0	— 6,6	Pluie fine.	S. S. O.
30	763,82	+ 3,2		762,51	+ 5,8		761,68	+ 6,1		763,89	+ 3,3		+ 6,1	+ 2,5	Couvert.	O.
31	765,86	+ 0,1		765,68	+ 2,2		766,07	+ 0,3		766,73	— 1,3		+ 2,6	— 0,8	Beau ciel.	N. O.
1	756,82	+ 4.1		756,93	+ 5 7		7. .3	+ 5,7		758,07	+ 3,9		+ 6 2	+ 2,7	Moyennes du 1 au 10.	Pluie, en cent.
2	763,27	— 2,0		762,74	— 0,8		762,07	— 0,3		763,54	— 1,2		0,0	— 2,9	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 1,482
3	766,40	— 2,5		765,68	— 1,2		765,67	— 0,7		766,61	— 0,1		— 0,3	— 5,1	Moyennes du 21 au 31.	Terrasse 1,221
	762,28	— 0,2		762,01	+ 1,1		761,67	+ 1,5		762,87	— 0,3		+ 1,9	— 1,8	Moyennes du mois + 0,1.	

TABLE DES MATIÈRES

CONTENUES

DANS CE VOLUME.

Réflexions sur les Eaux thermales de Néris; par M. *Robiquet.* 5

Mémoire concernant l'Action de la Diastase sur l'Amidon de pommes de terre; par *R. T. Guérin-Varry.* 32

Recherches sur la Ductilité et la Malléabilité de quelques Métaux, et sur les Variations que leurs Densités éprouvent dans un grand nombre de substances; par *A. Baudrimont.* 78

Description de la Dréelite, nouvelle espèce minérale; par M. *Dufrénoy.* 102

Aperçu de la Richesse minérale de l'empire russe. 108

Observations météorologiques du mois de septembre. 112

Mémoire sur l'État moléculaire des corps composés, et Exposition d'une nouvelle Théorie moléculaire servant d'introduction à des Recherches expérimentales sur plusieurs Composés chimiques; par *J. Persoz.* 113

Mémoire sur quelques combinaisons d'un nouvel Acide formé d'Azote, de Soufre et d'Oxigène; par *J. Pelouze.* 151

Des Effets électriques produits dans le contact de certaines substances minérales et de l'eau; de la Formation du Carbonate hydraté de cuivre cristallisé au moyen des forces électriques; par M. *Becquerel.* 164

Sur une Combinaison du Phosphore avec l'Hydrogène; par M. *Leverrier.* 174

Sur une Modification isomérique de l'Acide mucique; par M. *Malaguti*. 195

Rapport sur un Mémoire de M. Juncker, ingénieur au corps royal des mines, concernant les machines à colonne d'eau de la mine de Huelgoat, concession de Poullaouen (Finistère). 202

Sur le Benzoyle et la Préparation de la Benzimide; Analyse de l'Essence d'Amandes amères; par M. *Aug. Laurent*. 215

Action de l'Acide nitrique sur la Paranaphtaline (paranaphtalèse); par M. *Aug. Laurent*. 220

Observations météorologiques du mois d'octobre. 224

Nouvelle Instruction sur la Chlorométrie; par M. *Gay-Lussac*. 225

Expériences Électro-Magnétiques; par M. *Peltier*. 261

Mémoire sur l'Existence d'un Oxide et d'un Chlorure intermédiaire, et sur la Composition de quelques autres produits de même Métal; par M. *J. Malaguti*. 271

Lettres de M. Fournet à M. Arago sur les Modifications que certaines Roches ont subies par l'Action d'autres Roches. Ire Lettre. 291

De l'Influence du Rayonnement sur la Répartition de la Chaleur solaire aux deux Hémisphères de la terre; par le prof. *P. Prévost*. 303

Note sur les Chlorure, Brômure et Iodure d'Aldehydène; par M. *Aug. Laurent*. 326

Analyses diverses; par MM. *Aug. Laurent* et *Ch. Holms*. 330

Note sur un Procédé pour Amalgamer des plaques de Zinc; par M. *Masson*. 334

Observations météorologiques du mois de novembre 1835. 336

De l'Endosmose des Acides; par M. *Dutrochet*. 337

Procédé analytique pour les Minéraux que leur Agrégation rend très difficiles à attaquer, et Observations sur l'Oxide de Fer magnétique dans quelques espèces minérales; par le docteur *G. Abich*. 369

Sur un Essai de Traitement du Cuivre gris de Sainte-Marie-aux-Mines par Coupellation directe, exécuté en 1832 dans les usines de Poullaouen; par M. *P. Berthier*. 381

Note sur la Réflexion de la Chaleur rayonnante; par M. *Melloni*. 402

Lettre à M. Arago sur quelques Communications faites par M. Hudson et M. Powell à la dernière réunion de l'Association Britannique pour le Progrès des Sciences tenue à Dublin en août 1835; par M. *Melloni*. 411

Observations et Expériences relatives à la Théorie de l'Identité des Agens qui produisent la Lumière et la Chaleur rayonnante; par M. *Melloni*. 418

Propriétés de l'Acide carbonique liquide; par M. *Thilorier*. 426

Solidification de l'Acide carbonique; par M. *Thilorier*. 431

Sur un Sulfate triple Hydraté de Fer, d'Alumine et de Potasse obtenu par la Voie Sèche; par M. *Dufrénoy*. 434

Note sur le dernier Mémoire de M. Guérin-Varry; par M. *Payen*. 440

Observations météorologiques du mois de décembre. 445

FIN DE LA TABLE.